

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3980397号

(P3980397)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 31/12 (2006.01)

B O 1 J 31/12 Z

C O 7 D 307/08 (2006.01)

C O 7 D 307/08

C O 7 D 323/06 (2006.01)

C O 7 D 323/06

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 O O

C O 7 C 29/04 (2006.01)

C O 7 C 29/04

請求項の数 9 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-115683 (P2002-115683)

(22) 出願日 平成14年4月18日(2002.4.18)

(65) 公開番号 特開2003-305370 (P2003-305370A)

(43) 公開日 平成15年10月28日(2003.10.28)

審査請求日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(73) 特許権者 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1

(74) 代理人 100066865

弁理士 小川 信一

(74) 代理人 100066854

弁理士 野口 賢照

(74) 代理人 100066865

弁理士 斎下 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機無機複合材料を含有する触媒組成物および有機化合物の転化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素原子を1以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した2以上の金属原子と、該金属原子に結合した1以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物であって、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつを基質とするエステル化反応に使用する触媒組成物。

【請求項2】

炭素原子を1以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した2以上の金属原子と、該金属原子に結合した1以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物であって、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつをアシル化剤とするアシル化反応に使用する触媒組成物。

【請求項3】

炭素原子を1以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した2以上の金属原子と、該金属原子に結合した1以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物

10

20

であって、アルドール縮合反応に使用する触媒組成物。

【請求項 4】

炭素原子を 1 以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した 2 以上の金属原子と、該金属原子に結合した 1 以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物であって、環状オレフィンの水和反応に使用する触媒組成物。

【請求項 5】

炭素原子を 1 以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した 2 以上の金属原子と、該金属原子に結合した 1 以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物であって、ジオールの脱水反応による環状エーテル合成反応に使用する触媒組成物。

【請求項 6】

炭素原子を 1 以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した 2 以上の金属原子と、該金属原子に結合した 1 以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物であって、ホルマリンの 3 量化反応に使用する触媒組成物。

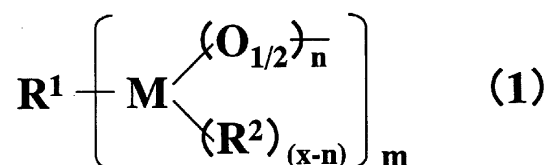
【請求項 7】

前記細孔の中心細孔直径が 1 ~ 50 nm であって前記多孔質の平均粒径が 100 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の触媒組成物。

【請求項 8】

前記骨格が、下記一般式 (1) で表される構成単位の少なくとも 1 種類からなることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の触媒組成物。

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素原子を 1 以上有する有機基、 M はケイ素原子、 R^2 は水素、水酸基又は炭化水素基、 x は金属 M の価数から 1 を差し引いた整数、 n は 1 以上 x 以下の整数、 m は 2 以上の整数を示す。ただし、 M が結合する R^1 中の炭素は同一でも異なってもよい。)

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の触媒組成物と有機化合物を接触させることを特徴とする有機化合物の転化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物の転化触媒として有用な有機無機複合材料を含有する触媒組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

化学工業の分野で固体酸触媒の重要性は極めて高い。従来の均一液相の硫酸触媒に比べ、反応生成物の中から触媒を分離することが容易であること、触媒が反応容器を腐食しないこと、副反応生成物が少なく高収率であることなどがその理由として挙げられる。工業的固体酸触媒は、無機質材料と有機質材料に大別可能であり、無機質材料では無定型のシリ

10

20

30

40

50

カ - アルミナや結晶性多孔質のアルミノシリケートであるゼオライトなどの無機酸化物が挙げられ、有機質材料としてはイオン交換樹脂がその代表例である。

【0003】

しかしながら、無定型のシリカ - アルミナ触媒はその固体酸性質や細孔径の不均一性から、触媒活性、選択性の点で結晶性多孔質であるゼオライト触媒に大きく劣る。また、イオン交換樹脂を用いた触媒は耐熱性が弱いという欠点がある。さらに、ゼオライト触媒においても、その細孔径が約 0.7 nm 以下のため、細孔内に入れないまたは細孔内拡散が遅くなるという理由から、構造的に大きい分子の関与する反応に対して十分に機能できていない。しかし、近年のファインケミカル分野で求められる化合物の多くは分子径の大きな化合物である。

10

【0004】

そこで、ゼオライトの細孔よりも大きな 1.5 から 30 nm の細孔直径を有し、かつ細孔径が均一で規則的に配列している無機酸化物の多孔物質として、メソポーラスモレキュラーシーブ（以下、メソ多孔材料という。）がある。このメソ多孔材料は、構造的に、大きい分子も十分に取り込むことができる程度の細孔を有することと約 1 nm の非常に薄い細孔壁構造を有していることから、約 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の大きな比表面積と約 $1 \text{ cc} / \text{g}$ の大きな細孔容積を有するという特徴を備えている。このため、分子径が大き過ぎてゼオライトの細孔内には入ることができなかつたような、機能性分子等の比較的大きな分子の合成用触媒組成物として使用可能であると考えられており、近年盛んに開発研究がなされている。

20

【0005】

メソ多孔材料としては、層状のシリケート鉱物（カネマイト）をアルキルトリメチルアンモニウムの水溶液中で加熱し、三次元のシリケート骨格を形成させた後、界面活性剤を除去することにより製造する、例えば F S M - 16 がある（T. Yanagisawa et al., Bull. Chem. Soc., Jpn., 63, 988 (1990), S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680 (1993)）。また、他のものとしては、ケイ酸ソーダ、シリカ、あるいは Si アルコキシドを界面活性剤の水溶液中で加熱し、界面活性剤の形成するミセルの周りあるいは隙間にシリケートを縮合させ骨格を形成させた後、界面活性剤を除去することにより製造する、例えば M 41 S (MCM - 41, MCM - 48) がある（C. T. Kresge et al., Nature, 359, 710 (1992), J. S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992)）。

30

【0006】

これらメソ多孔材料を固体酸触媒組成物として利用するためには、酸性点を付与する必要がある、これまでに様々な試みが行われている。その方法は大きく2つに分類される。ひとつはメソ多孔材料の組成制御であり、なかでも Al の導入に関する報告が最も多く、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の組織のメソ多孔材料が合成された。もう一つの方法は、これらのメソ多孔材料の無機骨格の表面、すなわち、細孔の内表面に有機基を導入し、メソポーラス物質に酸触媒機能を付与する試みである。例えば、 SiO_2 組成のメソポーラス物質の表面シラノール基 ($\text{Si} - \text{OH}$) にチオール基 ($- \text{SH}$) を有したメトキシメルカプトプロピルシラン [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$] を反応させることにより、細孔内表面にチオール基を有したメソ多孔材料を合成し、さらに末端のチオール基を酸化することでスルホン基 ($- \text{SO}_3\text{H}$) とし、酸触媒として利用する試みが行われている。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のメソ多孔材料は次に述べるような問題点があった。

【0008】

例えば、メソ多孔材料への Al 導入の場合、Al 原料として硫酸アルミニウムを用いると、 $\text{Si} / \text{Al} = 15$ でほとんど全て4配位の Al を含む MCM - 41 が合成されるが、これらの X 線回折では低角域に2本のブロードなピークしか観察されず、構造の規則性は低

50

い。また熱的に弱く、脱 Al が容易に起こる。さらに、その固体酸性質は無定型のシリカ - アルミナと大きな差異は見られず、固体酸触媒として決して十分な性能とは言えない。また、細孔構造の機械的強度は弱く、触媒として使用するための成型に十分耐えるだけの強度を有していない。さらに、有機基を含まない金属酸化物からなる多孔質材料は、無機の表面特性を示し、疎水性の有機物に対しては相互作用が弱いいため、疎水的な表面を必要とする反応触媒に用いた場合、その性能が十分ではなかった。

【 0 0 0 9 】

一方で、従来の有機基を有するメソ多孔材料は、無機物の基本骨格に対して側鎖として有機基が結合した構造、すなわち、無機物からなる基本骨格の表面に有機基がぶら下がった構造をしている。細孔壁表面上に有機基が結合しているため有機の表面特性を示すものの、この有機基が高温下あるいは触媒反応の際に脱離しやすいために、経時的に性能が劣化するという問題点があった。また、上記の問題点に加えて、有機基の導入分だけ細孔壁が厚くなり、実質的な細孔径及び細孔容積はその分減少するという問題があった。

10

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明の課題は、従来の技術の問題点を解決すること、すなわち、多様な物質に対し固体酸触媒特性を示すメソ多孔材料からなる触媒組成物、従来とは異なる有機基の導入形態によって有機基の導入による細孔径や細孔容積の実質的な低下を生じないメソ多孔材料からなる触媒組成物、有機基が安定して保持されるメソ多孔材料からなる触媒組成物を提供することである。

【 0 0 1 1 】

20

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、一部にスルホン基を有する有機基と金属原子と酸素原子とが特定の結合様式で結合した結晶性の有機無機複合材料からなり、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物が十分に高い酸触媒性能を示すことを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 2 】

本発明は、以下の構成を有する。即ち、

炭素原子を 1 以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した 2 以上の金属原子と、該金属原子に結合した 1 以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する酸触媒反応用触媒組成物。

30

【 0 0 1 3 】

上記触媒組成物と有機化合物を接触させることを特徴とする有機化合物の転化方法。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に記述する。

【 0 0 1 5 】

本発明における第一の発明は、「炭素原子を 1 以上有する有機基と、該有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した 2 以上の金属原子と、該金属原子に結合した 1 以上の酸素原子とからなる骨格を有し、該金属原子がケイ素であって、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換された結晶性の有機無機複合材料からなり、細孔を有する多孔質粒子を含有する酸触媒反応用触媒組成物」である。

40

【 0 0 1 6 】

まず、本発明において用いられる、結晶性の有機無機複合材料からなる多孔質粒子について説明する。

【 0 0 1 7 】

多孔質材料を構成する有機無機複合材料は、一部にスルホン基を有する有機基と金属原子と酸素原子とからなるものであり、該有機基は炭素原子を 1 以上有し、一部の該有機基の水素原子の一部がスルホン基で置換されたものであり、該金属原子は該有機基中の同

50

一若しくは異なる炭素原子に2以上結合しており、該酸素原子は該金属原子に1以上結合している。本発明における有機無機複合材料は、このような構成を有するとともに結晶性を有している。ここで、結晶性を有する材料とは、X線回折パターンにおいて、構成原子の規則性に起因する少なくとも1のピークを有する材料を意味する。結晶構造については特に制限はないが、対称性の粒子が得られることから、結晶構造は、二次元ヘキサゴナル、三次元ヘキサゴナル、キュービックであることが好ましい。

【0018】

本発明における、炭素原子を1以上有する有機基は、2以上の酸素原子と結合するために2価以上の価数を有するものでなければならない。このような有機基としては、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、ベンゼン、シクロアルカン等の炭化水素から2以上の水素がとれて生じる2価以上の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらに、該有機基のうちで一部の有機基は、その水素原子の一部がスルホン基で置換されたものである。また、本発明の有機無機複合材料は、上記の有機基を1種類のみ含むものであっても、2種以上含むものであってもよい。

【0019】

本発明においては、適度な架橋度の多孔質粒子が得られることから、有機基の価数は2価であることが好ましい。2価の有機基としては、メチレン基($-CH_2-$)、エチレン基($-CH_2CH_2-$)、トリメチレン基($-CH_2CH_2CH_2-$)、テトラメチレン基($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、1,2-ブチレン基($-CH(CH_2CH_3)CH_2-$)、1,3-ブチレン基($-CH(CH_3)CH_2CH_2-$)、フェニレン基($-C_6H_4-$)、ジエチルフェニレン基($-C_2H_4-C_6H_4-C_2H_4-$)、ビニレン基($-CH=CH-$)、プロペニレン基($-CH_2-CH=CH_2-$)、ブテニレン基($-CH_2-CH=CH-CH_2-$)、アミド基($-CO-NH-$)、ジメチルアミノ基($-CH_2-NH-CH_2-$)、トリメチルアミノ基($-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$)等が挙げられる。中でも、結晶性の高い多孔質粒子を得ることが可能であることから、メチレン基、エチレン基、フェニレン基が好ましい。

【0020】

上記の有機基における同一若しくは異なる炭素原子には2以上の金属原子が結合するが、この金属の種類は、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素が挙げられる。中でも、有機基及び酸素との結合性が良好なことから、本発明ではケイ素を用いる。なお、上記の金属は有機基と結合するとともに酸素原子と結合し、酸化物となるが、この酸化物は2種以上の金属原子からなる複合酸化物であってもよい。

【0021】

本発明において用いられる多孔質粒子は、上述の有機基と金属原子と酸素原子とが結合することによって生じる結晶性の有機無機複合材料からなるものであるが、この結合の種類は限定されず、例えば、共有結合、イオン結合などが可能である。また、有機基に結合する金属原子の数や金属原子に結合する酸素原子の数によって、異なった骨格(直鎖状、梯子状、網目状、分岐状等)の有機無機複合材料が生じる。

【0022】

本発明において用いられる多孔質粒子においては、有機基は2以上の金属原子と結合しその金属原子は1以上の酸素原子と結合するため、有機基は金属酸化物の骨格中に取り込まれる。この結果、本発明の多孔質粒子は有機無機の両方の表面特性を示すようになる。また、金属酸化物の表面に有機基を結合させた多孔質材料とは異なり、加熱等による有機基の脱離が低減され、経時的な性能劣化が抑えられる。さらに、この多孔質粒子は結晶性を有しており細孔が規則的に配列しているために、触媒性能が向上する。

【0023】

本発明において用いられる多孔質粒子においては、有機基と金属原子と酸素原子とからなる骨格が、下記一般式(1)で表される構成単位の少なくとも1種類からなることが好ま

10

20

30

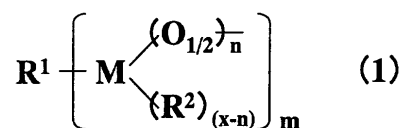
40

50

しい。

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 5 】

ここで、 R^1 は炭素原子を 1 以上有する有機基を表す。この有機基の種類は特に制限されないが、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、ベンゼン、シクロアルカン等の炭化水素から 2 以上の水素がとれて生じる 2 価以上の有機基を挙げることができる。さらに、該有機基のうちで一部の有機基は、その水素原子の一部がスルホン基で置換されたものである。また、有機基は 2 価であることが好ましく、2 価の有機基としては上述したようなものが挙げられる。2 価の有機基としては、結晶性の高い多孔質粒子を得ることが可能であることから、メチレン基、エチレン基、フェニレン基が好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記一般式 (1) における M は金属原子を表す。この金属原子の種類は、有機基及び酸素との結合性が良好なことから、ケイ素である。

20

【 0 0 2 7 】

上記一般式 (1) における R^2 は水素、水酸基又は炭化水素基を表す。 R^2 が炭化水素基である場合その種類に制限はないが、 R^2 としては、例えば、炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数が 1 ~ 10 のアルケニル基、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、上記一般式 (1) における x は金属 M の価数から 1 を差し引いた整数、n は 1 以上 x 以下の整数、m は 2 以上の整数を表す。なお、M が結合する R^1 の炭素は同一でも異なってもよい。また、 $-O_{1/2}-$ は、これらが 2 つ結合することにより $-O-$ となる基を表す。

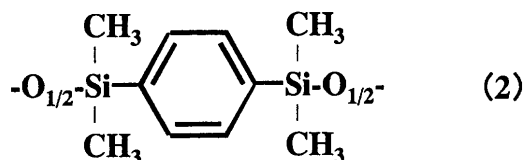
【 0 0 2 8 】

上記一般式 (1) において、 R^1 、M、 R^2 、n、m が、それぞれパラフェニレン基、ケイ素、メチル基、1、2 である場合は、一般式 (1) は下記化学式 (2) で表すことができる。

30

【 0 0 2 9 】

【 化 3 】

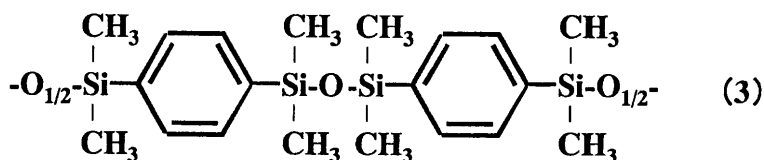


40

化学式 (2) の構成単位が 2 個連結した骨格は、下記化学式 (3) で表すことができる。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】

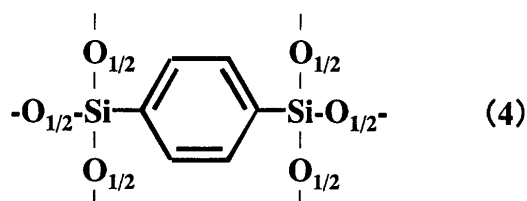


また、一般式(1)において、 R^1 、M、n、mが、それぞれパラフェニレン基、ケイ素、3、2である場合は、一般式(1)は下記化学式(4)で表すことができる。

10

【0031】

【化5】

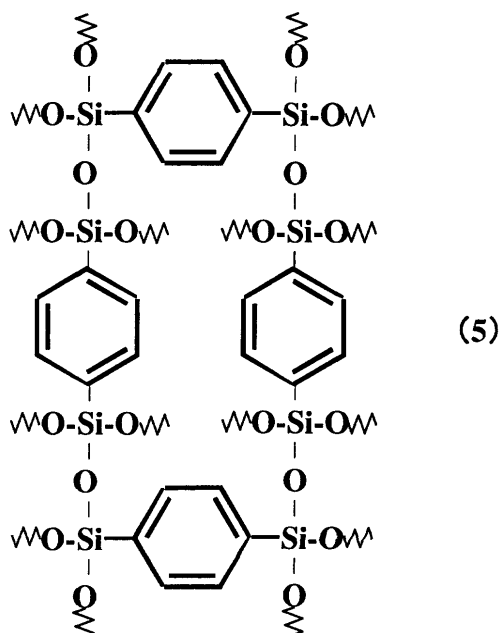


化学式(4)の構成単位が複数個連結すると網状構造を形成する。下記化学式(5)はその網状構造の一例における化学式(4)の構成単位を4個示すものである。

20

【0032】

【化6】



30

40

【0033】

本発明において用いられる多孔質粒子を構成する有機無機複合材料の骨格は、一般式(1)において、 R^1 、M、 R^2 、n、mが異なる複数の構成単位からなるものであってもよい。例えば、化学式(2)で表される構成単位と化学式(4)で表される構成単位とからなるものであってもよい。また、当該有機無機複合材料は、一般式(1)で表される構成単位以外に、例えば、 $\text{Si}-(\text{O}_{1/2})_4-$ 、 $\text{Ti}-(\text{O}_{1/2})_4-$ 等の構成単位を有していてもよい。

【0034】

本発明において用いられる多孔質粒子は、上述した有機基及び金属原子と酸素原子からな

50

る、球状、六角柱状又は十八面体状の形状を有する結晶性の粒子である。

【0035】

また、触媒にとっては化合物の細孔内での拡散が良い方が活性が高いので、粒子は小さい方が好ましい。粒子の平均粒径は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。更に好ましくは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。なお、粒子の大きさは走査型電子顕微鏡観察によって測定することができる。球状の形状を有する粒子における平均粒径とは、直径（最長の直径）の平均を意味し、六角柱状の形状を有する粒子における平均粒径とは、長手方向に垂直な六角断面の直径（最長の対角線の長さ）の平均を意味する。また、十八面体状の形状を有する粒子における平均粒径とは、直径（最長の頂点間距離）の平均を意味する。

10

【0036】

一方、多孔質粒子に形成された細孔の中心細孔直径は、 $1\sim 50\text{ nm}$ であることが好ましく、 $2\sim 30\text{ nm}$ であることがより好ましい。更に好ましくは、中心細孔直径は、 $2\sim 10\text{ nm}$ である。中心細孔直径が 1 nm 未満である場合は、細孔の平均の大きさが反応の対象となる物質の大きさよりも小さくなるが多くなるために、触媒性能が低下する傾向にある。また、中心細孔直径が 50 nm を超す場合は、比表面積が低下して、触媒特性が低下する傾向にある。

【0037】

ここで、中心細孔直径とは、細孔容積（ V ）を細孔直径（ D ）で微分した値（ dV/dD ）を細孔直径（ D ）に対してプロットした曲線（細孔径分布曲線）の最大ピークにおける細孔直径である。なお、細孔径分布曲線は、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、多孔質粒子を液体窒素温度（ -196 ）に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

20

【0038】

本発明において用いられる多孔質粒子は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれることが好ましい。ここで、「細孔径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれる」とは、例えば、中心細孔直径が 3.00 nm である場合、この 3.00 nm の $\pm 40\%$ 、すなわち $1.80\sim 4.20\text{ nm}$ の範囲にある細孔の容積の合計が、全細孔容積の 60% 以上を占めていることを意味する。この条件を満たす多孔質材料は、細孔の直径が非常に均一であることを意味する。

30

【0039】

また、本発明において用いられる多孔質粒子の比表面積については特に制限はないが、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。比表面積は、吸着等温線からBET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出することができる。

【0040】

さらに、本発明の多孔質粒子は、そのX線回折パターンにおいて 1 nm 以上の d 値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当する d 値の周期構造が試料中にあることを意味する。したがって、 1 nm 以上の d 値に相当する回折角度に1本以上のピークがあることは、細孔が 1 nm 以上の間隔で規則的に配列していることを意味する。

40

【0041】

本発明において用いられる多孔質粒子が有する細孔は、粒子の表面のみならず内部にも形成される。この細孔の形状は特に制限はないが、例えば、トンネル状に貫通したものであってもよく、また、球状若しくは多角形状の空洞が互いに連結したような形状を有していてもよい。

【0042】

50

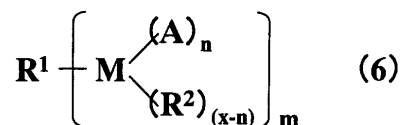
次に、本発明において使用する、結晶性の有機無機複合材料からなる多孔質粒子の製造方法について説明する。

【 0 0 4 3 】

本発明において使用する多孔質粒子は、例えば、以下の一般式 (6) で表される化合物の少なくとも 1 種類を重縮合することにより得ることができる。

【 0 0 4 4 】

【 化 7 】



10

【 0 0 4 5 】

ここで、 R^1 は炭素原子を 1 以上有する有機基、M はケイ素原子を表す。また、 R^2 は水素、水酸基又は炭化水素基を表す。なお、一般式 (6) における R^1 、M、 R^2 は、一般式 (1) における R^1 、M、 R^2 と同等である。一般式 (6) における A は、アルコキシシル基又はハロゲン原子を表し、x は金属 M の価数から 1 を差し引いた整数、n は 1 以上 x 以下の整数、m は 1 以上の整数を表す。なお、M が結合する R^1 の炭素は同一でも異な

20

【 0 0 4 6 】

一般式 (6) の A がアルコキシシル基である場合、そのアルコキシシル基中の酸素に結合した炭化水素基の種類は特に制限されず、例えば、鎖式、環式、脂環式の炭化水素を挙げることができる。この炭化水素基は、好ましくは炭素数 1 ~ 5 の鎖式アルキル基であり、より好ましくは、メチル基またはエチル基である。

【 0 0 4 7 】

一般式 (6) の A がハロゲン原子である場合、その種類も特に制限されず、例えば、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を挙げることができる。中でも、塩素及び臭素が好ましい。

【 0 0 4 8 】

一般式 (6) において、 R^1 、M、A、n、m がそれぞれ、パラフェニレン基、ケイ素、エトキシ基、3、2 である場合は、一般式 (6) は、 $(C_2H_5O)_3Si-C_6H_5-Si(OC_2H_5)_3$ で表される 1, 4 - ビス (トリエトキシシリル) ベンゼンとなる。

30

【 0 0 4 9 】

また、一般式 (6) において、 R^1 、M、A、n、m がそれぞれ、パラフェニレン基、ケイ素、塩素、3、2 である場合は、一般式 (6) は、 $Cl_3Si-C_6H_5-SiCl_3$ で表される 1, 4 - ビス (トリクロロシリル) ベンゼンとなる。

【 0 0 5 0 】

本発明においては、一般式 (6) で表される化合物に、アルコキシシラン、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を加えて重縮合してもよい。

40

【 0 0 5 1 】

アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等を用いることができる。また、アミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、エポキシ基等の官能基を有するアルコキシシランを用いることもできる。チタニウムアルコキシドとしては、例えば、チタニウムブトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムエトキシドを用いることができ、アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシドを用いることができる。また、塩素化ケイ素 ($SiCl_4$) を始めとする各種ハロゲン化金属も用いることができる。

【 0 0 5 2 】

50

上記の一般式(6)で表される化合物やアルコキシシラン等に、擬ペーマイト、アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム、ジアルコキシアルミノトリアルコキシシラン等を加えて反応させることにより、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の骨格を導入することができる。また、硫酸バナジル(VO_2SO_4)、ホウ酸(H_3BO_3)、塩化マンガン(MnCl_2)等を加えて反応させることにより、V、B、Mnを骨格に導入することができる。

【0053】

本発明において使用する多孔質粒子を製造する際には、上述の一般式(6)で表される化合物を、界面活性剤を含む水溶液に加え酸性若しくはアルカリ性条件下で重縮合することが好ましい。

【0054】

界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性のいずれの界面活性剤も使用することができる。このような界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ 、アルキルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物等の他、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、一級アルキルアミン等が挙げられる。アルキルトリメチルアンモニウム $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ としてはアルキル基の炭素数が8~18のものをを用いることが好ましい。

【0055】

非イオン性界面活性剤としては、疎水性成分として炭化水素基を有し、親水性成分としてポリエチレンオキサイド鎖を有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤が挙げられる。このような界面活性剤としては、例えば、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ 等が挙げられる。

【0056】

また、ソルビタン脂肪酸エステル成分とポリエチレンオキサイド成分を有した界面活性剤を使用することもできる。このような界面活性剤としては、Triton X-100(アルドリッチ)、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノラウレート(Tween 20、アルドリッチ)、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノパルミテート(Tween 40)、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノステアレート、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノオリエート(Tween 60)、ソルビタンモノパルミテート(Span 40)等が挙げられる。

【0057】

また、界面活性剤としては、3つのポリアルキレンオキサイド鎖からなるトリブロックコポリマーも用いることができる。中でも、ポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖-ポリエチレンオキサイド(EO)鎖で表されるトリブロックコポリマーが好ましい。EO鎖の繰り返し数がx、PO鎖の繰り返し数がyである時、このトリブロックコポリマーは $(\text{EO})_x(\text{PO})_y(\text{EO})_x$ として表すことができる。本発明において用いられるトリブロックコポリマーの、x、yには特に制限はないが、xは5~110、yは15~70であることが好ましく、xは15~20、yは50~60であることがより好ましい。

【0058】

また、ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖-ポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖のトリブロックコポリマー $((\text{PO})_x(\text{EO})_y(\text{PO})_x)$ も好ましく使用できる。ここで、x、yには特に制限はないが、xは5~110、yは15~70であることが好ましく、xは15~20、yは50~60であることがより好ましい。

【0059】

上記のトリブロックコポリマーとしては、 $(\text{EO})_5(\text{PO})_{70}(\text{EO})_5$ 、 $(\text{EO})_{13}(\text{PO})_{10}(\text{EO})_{13}$ 、 $(\text{EO})_{13}(\text{PO})_{10}(\text{EO})_{13}$ 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

$\text{PO})_{30}(\text{EO})_{13}$ 、 $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{20}$ 、 $(\text{EO})_{26}(\text{PO})_{39}(\text{EO})_{26}$ 、 $(\text{EO})_{17}(\text{PO})_{56}(\text{EO})_{17}$ 、 $(\text{EO})_{17}(\text{PO})_{58}(\text{EO})_{17}$ 、 $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ 、 $(\text{EO})_{80}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{80}$ 、 $(\text{EO})_{106}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{106}$ 、 $(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{39}(\text{EO})_{100}$ 、 $(\text{EO})_{19}(\text{PO})_{33}(\text{EO})_{19}$ 、 $(\text{EO})_{26}(\text{PO})_{36}(\text{EO})_{26}$ が挙げられる。中でも、 $(\text{EO})_{17}(\text{PO})_{56}(\text{EO})_{17}$ 、 $(\text{EO})_{17}(\text{PO})_{58}(\text{EO})_{17}$ を用いることが好ましい。これらのトリブロックコポリマーはBASF社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望のx値とy値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。上記のトリブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0060】

また、エチレンジアミンの2個の窒素原子にそれぞれ2本のポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖が結合したスターダイブロックコポリマーも使用することができる。このようなスターダイブロックコポリマーとしては、 $((\text{EO})_{113}(\text{PO})_{22})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}((\text{PO})_{22}(\text{EO})_{113})_2$ 、 $((\text{EO})_3(\text{PO})_{18})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}((\text{PO})_{18}(\text{EO})_3)_2$ 、 $((\text{PO})_{19}(\text{EO})_{16})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}((\text{EO})_{16}(\text{PO})_{19})_2$ 等が挙げられる。上記のスターダイブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0061】

本発明において使用する多孔質粒子は、上記の一般式(6)で表される化合物(及び必要によりアルコキシシラン等の無機系化合物)を、界面活性剤を含む水溶液に加え、酸性若しくはアルカリ性条件下で重縮合することにより得ることができるが、水溶液のpHは7以上であることが好ましい。

【0062】

また、有機金属化合物(及び必要により無機系化合物)を、界面活性剤の非存在下、酸性若しくはアルカリ性条件下で重縮合してオリゴマーを形成させ、このオリゴマーを含む水溶液中に界面活性剤を加え、酸性若しくはアルカリ性条件下で更に重縮合させることもできる。

【0063】

界面活性剤存在下における重縮合においては、アルカリ性条件下による重縮合と、酸性条件下による重縮合とを交互に行うこともできる。この際、アルカリ性条件と酸性条件の順序は特に制限はないが、酸性条件で重縮合を行ってアルカリ性条件下で重縮合を行うと、重合度が高まる傾向にある。なお、重縮合反応においては、攪拌と静置を交互に行うことが好ましい。

【0064】

重縮合の反応温度は、0～100の範囲が好ましいが、温度が低い方が生成物の構造の規則性が高くなる傾向がある。構造の規則性を高くするために好ましい反応温度は20～40である。一方、反応温度が高い方が、重合度が高く構造の安定性が高くなる傾向がある。重合度を高くするために好ましい反応温度は60～80である。

【0065】

重縮合反応の後、熟成を行った後に生成した沈殿あるいはゲルを濾過し、必要に応じて洗浄を行った後に乾燥すると、細孔内に界面活性剤が充填されたままの多孔質粒子前駆体を得られる。

【0066】

この多孔質粒子前駆体を、重縮合反応において使用したのと同じ界面活性剤を含む水溶液(典型的には重縮合反応時と同等かそれ以下の界面活性剤濃度とする)中あるいは水等の溶媒中に分散させ、当該前駆体を50～200で水熱処理することができる。この場合、重縮合反応において使用した溶液をそのままあるいは希釈して加熱することができる。加熱温度は60～100であることが好ましく、70～80であることがより好ましい。また、この時のpHは弱アルカリ性であることが好ましく、pHは例えば8～8.5であることが好ましい。この水熱処理の時間には特に制限はないが、1時間以上が好ま

10

20

30

40

50

しく、3～8時間がより好ましい。

【0067】

この水熱処理後、多孔質粒子前駆体を濾過した後に、乾燥し、余剰の処理液を取り去る。なお、多孔質粒子前駆体を上記水溶液あるいは溶媒中に分散してpH調整後水熱処理を開始する前に、あらかじめ室温で数時間～数十時間程度攪拌処理を行ってもよい。

【0068】

次いで、多孔質粒子前駆体から界面活性剤を除去するが、その方法としては、例えば、焼成による方法と水やアルコール等の溶媒で処理する方法が挙げられる。

【0069】

焼成による方法においては、多孔質粒子前駆体を300～1000、好ましくは400～700で加熱する。加熱時間は30分程度でもよいが、完全に界面活性剤成分を除去するには1時間以上加熱することが好ましい。焼成は空気中で行うことが可能であるが、多量の燃焼ガスが発生するため、窒素等の不活性ガスを導入して行ってもよい。

【0070】

溶媒を用いて多孔質粒子前駆体から界面活性剤を除去する場合は、例えば、界面活性剤の溶解性の高い溶媒中に多孔質材料前駆体を分散させ、攪拌後固形分を回収する。溶媒としては、水、エタノール、メタノール、アセトン等を使用することができる。

【0071】

陽イオン性の界面活性剤を用いた場合は、少量の塩酸を添加したエタノールあるいは水中に多孔質材料前駆体を分散させ、50～70で加熱しながら攪拌を行う。これにより、陽イオン界面活性剤がプロトンによりイオン交換され抽出される。陰イオン性の界面活性剤を用いた場合は、陰イオンを添加した溶媒中で界面活性剤を抽出することができる。また、非イオン性の界面活性剤を用いた場合は、溶媒のみで抽出することが可能である。なお、抽出時に超音波を照射することが好ましい。また、攪拌と静置とを組み合わせ、あるいは繰り返すことが好ましい。

【0072】

本発明において用いられる多孔質粒子の骨格を形成する有機基、すなわち上記一般式(1)における R^1 の一部の水素原子の一部をスルホン基に置換する方法は特に限定されない。例えば、原料である上記一般式(6)で表される化合物の有機基である R^1 の一部の水素原子の一部をあらかじめスルホン基に置換しておくことによって導入することができる。その際、多孔質粒子前駆体から界面活性剤を除去する方法としては、水やアルコール等の溶媒で処理する方法が好ましい。また、多孔質粒子前駆体から界面活性剤を除去した後、発煙硫酸、無水硫酸などで処理することによりスルホン基を導入することができる。また、導入されたスルホン基の定量は滴定法により求めることができる。例えば、スルホン基を含む多孔質粒子を所定の濃度の塩化ナトリウム水溶液に分散させた後、所定の濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

【0073】

本発明において使用する多孔質粒子の粒子形状は、合成条件により制御することができる。なお、粒子形状は粒子の細孔の配列構造を反映しており、また、結晶構造が決まることにより粒子形状も決まる。例えば、球状の多孔質粒子の結晶構造は三次元ヘキサゴナルであり、六角柱状の多孔質粒子の結晶構造は二次元ヘキサゴナルである。また、十八面体状の多孔質粒子の結晶構造はキュービックである。

【0074】

粒子形状(結晶構造)に最も大きく影響する合成条件は、反応温度と界面活性剤の長さ(炭素数)である。例えば、界面活性剤としてアルキルトリメチルアンモニウムを用いる場合は、そのアルキル基の炭素数と反応温度が粒子形状に影響を与える。例えば、反応温度が95でアルキル基の炭素数が18である場合は、六角柱状の粒子が生成しやすく、反応温度が95でアルキル基の炭素数が16である場合は、十八面体状の粒子が生成しやすい。また、反応温度が25の場合は、アルキル基の炭素数が18と16のいずれの場合も球状粒子が生成しやすい。一方、反応温度が2でアルキル基の炭素数が18の時は

、層状構造となり、反応温度が200でアルキル基の炭素数が16の時は、球状粒子が生成しやすい。

【0075】

また、本発明において、一般式(6)の化合物とともに、上述したアルコキシシラン等の無機系化合物を重縮合させ多孔質粒子を作製する場合においては、これらの配合比により結晶構造を制御することが可能である。例えば、アルコキシシラン等の無機系化合物のモル数をXとし、一般式(6)の化合物のモル数をYとした場合、X/Yが0/100~50/50の範囲では、結晶構造がキュービックになりやすく、80/20~100/0の範囲では、結晶構造がヘキサゴナルになりやすい。

【0076】

また、用いる界面活性剤の種類を変化させたり、界面活性剤に疎水的な化合物(例えば、トリメチルベンゼンやトリプロピルベンゼン)を添加することにより、得られる多孔質粒子の細孔径を制御することができる。本発明においては、界面活性剤(S)と水(H₂O)の比(S/H₂O: g/g)が20以上である場合は、規則的な細孔構造が形成されやすくなる。この比が20程度の場合は、結晶構造がキュービックになりやすく、23以上の場合は結晶構造がヘキサゴナルになりやすい。

【0077】

さらに、上述した水熱処理を施す場合においては、水熱処理を施さない場合に比べて、界面活性剤除去後の多孔質粒子の強度及び構造規則性が向上する。例えば、結晶構造がヘキサゴナルである多孔質粒子前駆体に対して水熱処理を施すことにより、中心細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる程度に細孔直径を均一化することができる。

【0078】

本発明において用いられる多孔質粒子を触媒とする方法は、公知の方法が利用できる。ここでは最も一般的な方法について説明する。触媒は、多孔質粒子を通常成型して用いる。成形体は打錠成型機を用いて多孔質粒子のみを固めたものでも、アルミナ、粘土などのバインダーと共に造粒したものでも良い。成型時に多孔質粒子の結晶構造が壊れることを防ぐためには、打錠成型の場合は、加圧荷重は20トンより低いことが好ましく、アルミナ、粘土などのバインダーと共に造粒した方がより好ましい。造粒の仕方は、例えばアルミナゾルなどのバインダーと共に混練りした後、押し出し機で押しだし、マルメライザーでまるめることによって作ることができる。また、成形体はその後、50から200で乾燥され、次いで350から600で焼成し、成形体強度を増加させるのが好ましい。

【0079】

また、酸触媒以外の機能を持たせるため、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属、希土類等をイオン交換法などで導入しても構わない。イオン交換サイトに導入した後焼成などにより、イオン交換サイトからはずれて違う場所にこれらの金属が存在しても構わない。

【0080】

また触媒は、多孔質粒子以外の所に、例えばバインダーの部分などに金属を含んでいてもよく、例えば、酸触媒として用いる場合に、触媒寿命を延ばすためには、貴金属を担持して、水素と共存させて反応させることが好ましい。その理由は、明らかではないが、触媒へのプロトンの供給が容易になり、コーキングが抑えられる。担持する貴金属としては特に限定されないが、レニウムが最も好ましい金属である。その理由は、水素化分解活性が低いためと考えられる。

【0081】

この触媒は、有機化合物の酸触媒反応に有用である。酸触媒反応の種類は、特に限定されないが、例えば、エステル化反応、アシル化反応、アルドール縮合反応、脱水縮合反応、環状オレフィンの水和反応、アルコールの脱水反応、ホルマリン3量化反応、転位反応、異性化反応、不均化反応、アルキル化反応、脱アルキル化反応、オレフィンへのアルコール付加反応、スルホン化反応等に用いられる。具体的には、カルボン酸、カルボン酸ハ

10

20

30

40

50

ロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつを基質とするエステル化反応、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつをアシル化剤とするアシル化反応、アルドール縮合反応、環状オレフィンの水和反応、ジオールの脱水反応による環状エーテル合成反応、ホルマリン 3 量化反応によるトリオキサン合成反応、ベックマン転位反応、ピナコール転位反応、フランからピロールへの転位反応、置換芳香族化合物の異性化反応、置換芳香族化合物の不均化反応、芳香族化合物のアルキル化反応、置換芳香族化合物のクラッキング反応等が例として挙げられる。好ましくは、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつを基質とするエステル化反応、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつをアシル化剤とするアシル化反応、アルドール縮合反応、環状オレフィンの水和反応、ジオールの脱水反応による環状エーテル合成反応、ホルマリン 3 量化反応によるトリオキサン合成反応である。

10

【0082】

エステル化反応に供されるカルボン酸の種類は、特に制限はなく、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、オレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸、フタル酸、シンナミック酸等が挙げられる。また、上記カルボン酸のハロゲン化物、無水物を用いることができる。

【0083】

また、エステル化剤として用いられる化合物の例を挙げると、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコール、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、グリセリン等である。勿論この例に制限されることはない。

20

【0084】

アシル化剤として用いられるカルボン酸の種類は、特に制限なく、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、オレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸、フタル酸、シンナミック酸等が挙げられる。また、上記カルボン酸のハロゲン化物、無水物をアシル化剤として用いることができる。

【0085】

アルドール縮合反応に供されるアルデヒド、ケトンの種類は、特に制限はなく、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられる。

30

【0086】

環状オレフィンの例を挙げると、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、インデン、ジヒドロナフタレン等である。勿論この例に制限されることはない。

【0087】

ジオールの脱水反応による環状エーテル合成反応の例を挙げると、1,4-ブタンジオールからテトラヒドロフラン合成、ジエチレングリコールからジオキサン合成、ジエタノールアミンからモルフォリン合成等である。また、テトラヒドロピラン、-ピラン、イソクロマン等の環状エーテル合成も例として挙げられる。勿論この例に制限されることはない。

40

【0088】

本発明における第2の発明は、「上記触媒組成物と有機化合物を接触させることを特徴とする有機化合物の転化方法」である。

【0089】

以下、有機化合物と本触媒の接触方法について詳細に説明する。本発明において、有機化合物は、特に限定されないが、炭素を含む化合物の転化に好ましく用いられる。中でも特に、炭素、酸素、水素、窒素、硫黄、塩素、臭素、フッ素、リン等で構成された有機化合

50

物の転化に好ましく用いられる。

【0090】

転化反応の種類は、特に限定されないが、例えば、クラッキング、脱ロウ、芳香族化、分解、二量化、重合、縮合、異性化、不均化、酸化、転位、水素化、エステル化、加水分解、水和、脱水等の反応に用いられる。具体的には、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつを基質とするエステル化反応、カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸無水物のうち少なくともひとつをアシル化剤とするアシル化反応、アルドール縮合反応、環状オレフィンの水和反応、ジオールの脱水反応による環状エーテル合成反応、ホルマリン3量化反応によるトリオキサン合成反応、ベックマン転位反応、ピナコール転位反応、フランからピロールへの転位反応、置換芳香族化合物の異性化反応、置換芳香族化合物の不均化反応、芳香族化合物のアルキル化反応、置換芳香族化合物のクラッキング反応、重油のクラッキング、潤滑油の脱ロウ、パラフィンの芳香族化、ベンゼンの2量化、ポリエステルの重合、芳香族化合物のヒドロキシル化、オレフィンの水素化、エステル加水分解等が例として挙げられる。

10

【0091】

また、構造的に大きい有機化合物の関与する反応が好ましく、具体的には環式化合物、置換芳香族化合物、複素環式化合物等の関与する反応である。

【0092】

転化の方法も特に制限はなく、液相、気相の両方が用いられる。反応圧力や反応温度も転化の種類によって違うので、特に制限はない。また固定床、移動床、流動床のいずれの方法も用いられるが、操作の容易さから工業的には固定床流通式が特に好ましい。コーキングなどを抑制するために、水素などを共存させても構わない。

20

【0093】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0094】

実施例1（有機無機複合材料からなる多孔質粒子の合成）

多孔質粒子前駆体の合成

オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド（ $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$ 、以下、「 $C_{18}TMA$ 」という）16.665g（47.88mmol）、イオン交換水500g及び6N NaOH水溶液40g（NaOH含有量：200mmol）を1000mlナス型フラスコに入れ、50～60℃で攪拌して透明な溶液を得た。この溶液を室温まで冷却した後、激しく攪拌しながら1,4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン（以下、「BTEB」という）20g（49.67mmol）を加え、さらにフラスコを手で揺らしながら20分間の超音波処理を行って溶液中にBTEBを分散させた。得られた反応混合物を95～98℃で20時間静置したところ、白色沈殿が生成した。反応混合物を冷却せずに濾過して沈殿を回収し、界面活性剤を含有する多孔質粒子前駆体8.22gを得た。

30

【0095】

多孔質粒子の生成

次に、得られた多孔質粒子前駆体1gを、36重量%の塩酸を含有する塩酸-エタノール混合溶液250mlに分散し、70℃で8時間攪拌した。その後、濾過により沈殿を回収し、無水エタノール250mlを用いた洗浄、風乾、並びに室温、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$ での真空乾燥を順次行い、目的の多孔質粒子を得た。

40

【0096】

得られた多孔質粒子について、 ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -NMRの測定、X線回折の測定、窒素吸着等温線の測定、並びに電子顕微鏡観察を行った。得られたX線回折パターンを図1及び図2に、窒素吸着等温線を図3に、細孔径分布曲線を図4にそれぞれ示す。なお、図2に示すX線回折パターンは図1に示すX線回折パターンの $2\theta = 1 \sim 10^\circ$ の領域の縮尺を変えたものである。

50

【0097】

上記測定の結果から、得られた多孔質粒子が2次元ヘキサゴナルのメソ孔を有すること、その骨格の組成が $-C_6H_4-Si_2O_3-$ であること、並びに界面活性剤が完全に除去されていることが確認された。また、多孔質粒子が有する細孔の中心細孔直径は 2.8 nm であり、BET比表面積は $850\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は 0.63 cm^3 であり、細孔壁の厚さは 2.5 nm であることがわかった。

【0098】

実施例2（スルホン基含有有機無機複合材料からなる多孔質粒子（以下、「HMM-SO₃H」という）の合成1）

上記の多孔質粒子 0.5 g に50質量%発煙硫酸 23 g を加えて $95\sim105^\circ\text{C}$ で5時間
10 攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、エタノールを加えて過剰の発煙硫酸を分解させた。反応混合物中の沈殿を濾過により回収し、水で洗浄した後、イオン交換水に加えて1時間煮沸した。さらに、6N塩酸中で1晩攪拌し、濾過により得られた沈殿を室温、 $10^{-2}\sim10^{-3}\text{ Torr}$ で真空乾燥して目的のHMM-SO₃Hを得た。

【0099】

得られたHMM-SO₃Hについて、以下の手順で水酸化ナトリウム滴定を行った。すなわち、HMM-SO₃H 50 mg を 70°C 、 $10^{-2}\sim10^{-3}\text{ Torr}$ で十分に真空乾燥した後、10重量%塩化ナトリウム水溶液に1晩浸漬した。その後 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定し、水素イオン(H^+)の当量を測定した。得られた滴定曲線を図5に示す。なお、図5中、曲線aは 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量とpH
20 との相関を表し、曲線bは 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量と $d(pH)/dV$ （滴下量VにおけるpHをVで微分した値）との相関を表す。図5に示すように、得られたHMM-SO₃H中には $5.5\times10^{-4}\text{ eq/g}$ の水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格($-C_6H_4-Si_2O_3-$)のフェニレン基のうちの14.3%がスルホン酸化されて $-O_{1.5}Si-C_6H_3(SO_3H)-SiO_{1.5}-$ で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0100】

また、上記のHMM-SO₃Hについて、X線回折パターン及び窒素吸着等温線の測定を行った。得られたX線回折パターンを図1及び図2に、窒素吸着等温線を図3に、細孔径分布曲線を図4にそれぞれ示す。これらの結果から、HMM-SO₃Hが有する細孔の中心細孔直径は 2.8 nm であり、BET比表面積は $760\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は 0.50 cm^3 であり、細孔壁の厚さは 2.5 nm であり、細孔内へのスルホン酸基の導入後も均一なメソ多孔構造が保持されていることが確認された。なお、図1に示す多孔質粒子及びHMM-SO₃HのX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 11.6^\circ$ 、 23.5° 、 35.5° に3つのピークが認められたが、この結果は、HMM-SO₃H（又は多孔質粒子）の骨格を構成するベンゼン環が細孔壁中に含まれており、細孔壁内に規則的な構造が存在することを示唆するものである。

【0101】

実施例3（HMM-SO₃Hの合成2）

実施例2における50質量%発煙硫酸 23 g の代わりに60質量%発煙硫酸 30 g を用い
40 、 $75\sim85^\circ\text{C}$ で5.5時間反応させたこと以外は実施例2と同様にしてHMM-SO₃Hを作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られたHMM-SO₃H中には $3.2\times10^{-4}\text{ eq/g}$ の水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格($-C_6H_4-Si_2O_3-$)のフェニレン基のうちの8.3%がスルホン酸化されて $-O_{1.5}Si-C_6H_3(SO_3H)-SiO_{1.5}-$ で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0102】

実施例4（HMM-SO₃Hの合成3）

実施例2における50質量%発煙硫酸 23 g の代わりに無水硫酸(SO_3) 30 g を用い
50 、 40°C で5.2時間反応させたこと以外は実施例2と同様にしてHMM-SO₃Hを作

製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られたHMM-SO₃H中には1.1 × 10⁻⁴ eq / gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格(-C₆H₄-Si₂O₃-)のフェニレン基のうちの2.9%がスルホン酸化されて-O_{1.5}Si-C₆H₃(SO₃H)-SiO_{1.5}-で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0103】

実施例5 (HMM-SO₃Hの合成4)

実施例2における50質量%発煙硫酸23gの代わりに50質量%無水硫酸(SO₃)/テトラクロロエチレン(C₂Cl₂C₂Cl₂)混合溶液30gを用い、50~60℃で5.5時間反応させたこと以外は実施例2と同様にしてHMM-SO₃Hを作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られたHMM-SO₃H中には1.2 × 10⁻⁴ eq / gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格(-C₆H₄-Si₂O₃-)のフェニレン基のうちの3.1%がスルホン酸化されて-O_{1.5}Si-C₆H₃(SO₃H)-SiO_{1.5}-で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0104】

実施例6 (HMM-SO₃Hの熱的安定性評価)

実施例2のHMM-SO₃Hの原料であるスルホン化する前の多孔質粒子と、実施例2のHMM-SO₃Hについて、空気気流中及び窒素気流中で熱重量分析をおこない耐熱性の評価を得た。図6に空気気流中において熱重量分析を行った場合における実施例2のHMM-SO₃Hの原料となる多孔質粒子の重量変化のプロフィールを示す。また、図7に窒素気流中において熱重量分析を行った場合における実施例2のHMM-SO₃Hの原料となる多孔質粒子のプロフィールを示す。

【0105】

図6及び図7に示した結果から明らかなように、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合も、約500℃以上の温度において、細孔内の有機物の分解或いは燃焼に伴う多孔質粒子の大きな重量減少が観測された。これにより、約500℃以下の温度領域においては、多孔質粒子の細孔内においてベンゼン環が安定に保持されており、該多孔質粒子が高い耐熱性を示すことが確認された。

【0106】

また、この多孔質粒子について、先に述べたX線回折パターンで観測された、低角度域(2θ < 10°)の3本のピーク、及び、広角域(10° < 2θ < 70°)の4本のピークはそれぞれ500℃以下の温度領域において観測されることが確認された。これにより、500℃以下の温度領域において、多孔質粒子のメソ細孔が規則的に配列した構造と、細孔壁内の原子スケールの規則的な構造の両方が保持されていることが確認された。更に、低角度域(2θ < 10°)の3本のピークは、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合にも500~900℃の温度領域で焼成した後においても観測されており、細孔内の有機物が分解した後においてもメソ細孔が規則的に配列した構造保持されていることが確認された。

【0107】

また、実施例2のHMM-SO₃Hの原料であるスルホン化する前の多孔質粒子を沸騰水中で8時間加熱したところ、加熱後においても細孔を有する骨格構造と細孔内の有機基の状態に何ら変化が起こらないことが確認された。これにより、この多孔質粒子は高い耐水熱安定性を有することが確認された。更に、この結果から、実施例2のHMM-SO₃Hも高い耐水熱安定性を有していると考えられる。

【0108】

また、実施例2のHMM-SO₃Hの熱重量分析についても、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合も、上記の多孔質粒子と同様の傾向を有する重量変化のプロフィールの結果が得られ、約500℃以上の温度において、HMM-SO₃Hの細孔内においてベンゼン環とスルホン酸基(-SO₃H)が安定に保持されており、該HMM-SO₃Hが高い耐熱性を示すことが確認された。更に、X線回折パターンの解析結果から、空気気流中及び

窒素気流中の何れの場合にも500 以下の温度領域において、実施例2のHMM-SO₃Hのメソ細孔が規則的に配列した構造と、細孔壁内の原子スケールの規則的な構造の両方が保持されていることが確認された。

【0109】

また、実施例2のHMM-SO₃Hについて熱重量分析中の脱離ガスの質量分析を行ったところ、HMM-SO₃Hの細孔内に導入されたスルホン酸基(-SO₃H)は空気気流中及び窒素気流中の何れの場合にも500 以下の温度領域において安定に保持されていることが確認された。

【0110】

実施例7(HMM-SO₃Hの構造解析)

10

実施例2のHMM-SO₃Hの原料であるスルホン化する前の多孔質粒子について透過型電子顕微鏡(TEM)による写真撮影と電子線回折パターンの測定を行い、得られた結果から多孔質粒子の構造解析を行うと共に実施例2のHMM-SO₃Hの構造を推察した。

【0111】

図8および図9は、実施例2のHMM-SO₃Hの原料となる多孔質粒子のTEM写真である。図8は、多孔質粒子のヘキサゴナルに配列したメソ細孔の断面を観察した場合のTEM写真を示す。また、図9は、多孔質粒子のメソ細孔を横方向(図8に示すメソ細孔の断面の法線方向に垂直な方向)から観察した場合のTEM写真を示す。

【0112】

図8および図9のTEM写真から、多孔質粒子はトンネル状のメソ細孔がヘキサゴナルに配列した多孔構造を有することが確認された。また、図9のTEM写真から、層間距離が7.6オングストロームである層状構造(後述の図10参照)が細孔壁全体に渡って存在することがわかった。

20

【0113】

また、図8および図9のTEM写真から確認された上記の多孔質粒子の内部構造は、電子線回折パターンの測定結果から推定される多孔質粒子の内部構造と一致した。また、これらの結果から、この多孔質粒子は、疎水性のベンゼン環の層と親水性のシリケートの層とが交互に配列した表面構造を有することが確認された。更に、これらの結果から、多孔質粒子は図10に模式的に示す内部構造を有していると考えられる。

【0114】

30

更に、上記の情報に基づいて、多孔質粒子の細孔壁内でのベンゼン環及びシリケートの配列構造を決定した。その結果を図11~図15に示す。なお、以下の図11~図15に示す構造モデルは、XRD、TEM、²⁹Si-NMR、¹³C-NMRから得られた解析データと、1,4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン分子の単結晶構造解析に関する論文(G. Cerrean et al, Angew. Chem. Int. Edu. Engl. 39巻, pp.1376-1398, 2000)に基づき、「Cerius²」(UNIX(登録商標)マシンのソフト)を使用して作成した。

【0115】

図11は図10に示すImage a方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示すモデル図である。また、図12は図11の拡大図である。これら図11および図12は、多孔質粒子の細孔壁内において-O_{1.5}Si-C₆H₃-SiO_{1.5}-で表される組成のユニット(骨格)が層状に形成されていることを示す図である。

40

【0116】

図13は図10に示すImage b方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示すモデル図である。また、図14は図13の拡大図である。更に、図15は多孔質粒子のメソ細孔内の分子構造を模式的に示すモデル図である。

【0117】

比較例1(ゼオライト合成)

固形カセイソーダ(NaOH含量96.0wt%, H₂O含量4.0wt%, 片山化学)7.3グラム、酒石酸粉末(酒石酸含量99.7wt%, H₂O含量0.3wt%, 片山化学)10.2グラムを水583.8グラムに溶解した。この溶液にアルミン酸ソーダ溶

50

液 (Al_2O_3 含量 18.5 wt %、 NaOH 含量 26.1 wt %、 H_2O 55.4 wt %、住友化学) 35.4 グラムを加えて均一な溶液とした。この混合液に含水ケイ酸粉末 (SiO_2 含量 91.6 wt %、 Al_2O_3 含量 0.33 wt %、 NaOH 含量 0.27 wt %、ニップシール VN-3、日本シリカ) 111.5 グラムを撹拌しながら徐々に加え、均一なスラリー状水性反応混合物を調製した。この反応混合物の組成比 (モル比) は次のとおりであった。

【0118】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 2.5

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 2.0

$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$ 0.164

$\text{A} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 1.0 A: 酒石酸塩

反応混合物は、1000 ml 容のオートクレーブに入れ密閉し、その後 250 rpm で撹拌しながら 160 ° で 72 時間反応させた。

【0119】

反応終了後、蒸留水で 5 回水洗、濾過を繰り返し、約 120 ° で一晩乾燥した。得られた生成物は表 1 に示す X 線回折パターンを有するペンタシル型ゼオライト (細孔径: 0.55 nm) であった。このゼオライトのシリカ / アルミナモル比は組成分析の結果、21.9 であった。

【0120】

【表 1】

10

20

表1 ペンタシル型ゼオライトX線回折パターン

格子面間隔	d (nm)	強度	
1. 1 2	$\pm 0. 0 2$	V S	10
1. 0 1	$\pm 0. 0 2$	S	
0. 9 8	$\pm 0. 0 2$	M	
0. 6 3 7	$\pm 0. 0 1$	W	
0. 6 0 0	$\pm 0. 0 1$	W	
0. 5 7 1	$\pm 0. 0 1$	W	20
0. 5 5 8	$\pm 0. 0 1$	W	
0. 4 3 7	$\pm 0. 0 0 8$	W	
0. 4 2 7	$\pm 0. 0 0 8$	W	
0. 3 8 6	$\pm 0. 0 0 8$	V S	
0. 3 8 2	$\pm 0. 0 0 8$	V S	30
0. 3 7 5	$\pm 0. 0 0 8$	S	
0. 3 7 2	$\pm 0. 0 0 8$	S	
0. 3 6 6	$\pm 0. 0 0 5$	M	
0. 3 0 0	$\pm 0. 0 0 5$	M	
0. 2 0 0	$\pm 0. 0 0 5$	W	

ただし、V Sは非常に強い、Sは強い、
Mは中程度に強い、Wは弱いを示す。

【0 1 2 1】

実施例8（触媒Aの調製）

実施例2で得られたHMM-SO₃H粉末を加圧荷重4トンで打錠成型した。粉碎し、12～60メッシュを分取し、触媒Aを得た。触媒AのX線回折パターンから成型によって結晶構造が壊れていないことを確認した。得られた触媒Aは300で2時間焼成後、反応に供した。

【0 1 2 2】

比較例2（比較触媒Bの調製）

実施例2で得られたHMM-SO₃H粉末を加圧荷重20トンで打錠成型した。粉碎し、12～60メッシュを分取し、比較触媒Bを得た。比較触媒BのX線回折パターンは著しく強度が低い結果であった。高い加圧荷重によって結晶構造が壊れたためと考えられる。

【0 1 2 3】

40

50

実施例 9 (触媒 C の調製)

実施例 2 で得られた HMM-SO₃H 粉末 2 グラム (絶乾基準) にバインダーとしてアルミナゾル (Al₂O₃ 含量 10 wt %, コロイダルアルミナ 200、日産化学) 1.6 グラム、アルミナゲル (Al₂O₃ 含量 70 wt %, Cataloid AP (C-10)、触媒化成) 0.2 グラムを加え、混練りした。混練りする時、混練り状態を見て適量の蒸留水を加え、ペースト状の混合物とした。これを 0.8 mm の孔があるスクリーンを通してヌードル状の成形体とした。120 で一晩乾燥した後、400 で 2 時間焼成し、触媒 C を得た。触媒 C の X 線回折パターンから成型によって結晶構造が壊れていないことを確認した。

【0124】

10

比較例 3 (比較触媒 D の調製)

比較例 1 で得られたペンタシル型ゼオライト粉末を 540 で 2 時間焼成した後、冷却した。10 g の粉末に 50 g の 10 重量 % の塩化アンモニウム水溶液を添加し、80 で 1 時間加熱した。デカンテーションで液をきり、50 g の水で水洗した。この操作を 4 回繰り返した後、80 の水で十分に水洗した。これを 120 で 1 日乾燥後、加圧荷重 4 トンで打錠成型した。粉碎し、12 ~ 60 メッシュを分取し、比較触媒 D を得た。得られた比較触媒 D は 540 で 2 時間焼成して、反応に供した。

【0125】

実施例 10 (エステル化反応)

8 ml の蓋付きガラス製容器に塩化ベンゾイル 1.41 g、フェノール 0.94 g を入れ、これに実施例 8 で得られた触媒 A を 40 mg 入れ、密封した。これを室温で 3 時間保持した後、ガスクロで生成物を分析した。比較例 3 の比較触媒 D についても同様に反応した。反応で得られた安息香酸フェニルの収率は、触媒 A は 87.5 %、比較触媒 D は 14.6 % であった。

20

【0126】

実施例 11 (アシル化反応)

8 ml の蓋付きガラス製容器に塩化アセチル 0.79 g、メシチレン 1.20 g を入れ、これに実施例 8 で得られた触媒 A を 40 mg 入れ、密封した。これを 55 で 3 時間保持した後、ガスクロで生成物を分析した。比較例 3 の比較触媒 D についても同様に反応した。反応で得られたメチルメシルケトンの収率は、触媒 A は 27.5 %、比較触媒 D は 3.8 % であった。

30

【0127】

実施例 12 (アルドール縮合反応)

8 ml の蓋付きガラス製容器にアセトフェノン 2.40 g を入れ、これに実施例 8 で得られた触媒 A を 40 mg 入れ、密封した。これを 80 で 8 時間保持した後、ガスクロで生成物を分析した。比較例 3 の比較触媒 D についても同様に反応した。反応で得られた 1,3-ジフェニル-2-ブテン-1-オンの収率は、触媒 A は 13.3 %、比較触媒 D は 2.1 % であった。

【0128】

実施例 10、11 および 12 の結果から、スルホン基含有有機無機複合材料からなり、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒 A を用いると、エステル化反応、アシル化反応、アルドール縮合反応、特に構造的に大きい有機化合物の関与する反応で比較ゼオライト触媒 D より収率が高いことがわかる。これは、本触媒中の多孔質粒子が、反応の対象となる物質の大きさより十分な大きさの細孔を有しているためと考えられる。

40

【0129】

実施例 13 (環状オレフィンの水和反応)

8 ml の蓋付きガラス製容器にシクロヘキセン 0.82 g、水 0.18 g を入れ、これに実施例 8 で得られた触媒 A を 40 mg 入れ、密封した。これを 60 で 8 時間攪拌した後、ガスクロで生成物を分析した。比較例 3 の比較触媒 D についても同様に反応した。反応で得られたシクロヘキサノールの収率は、触媒 A は 9.4 %、比較触媒 D は 5.2 % であ

50

った。

【 0 1 3 0 】

実施例 1 4 (ジオールの脱水反応)

8 m l の蓋付きガラス製容器に 1 , 4 - ブタンジオール 0 . 9 0 g を入れ、これに実施例 8 で得られた触媒 A を 4 0 m g 入れ、密封した。これを 6 0 ° で 8 時間保持した後、ガスクロで生成物を分析した。比較例 3 の比較触媒 D についても同様に反応した。反応で得られたテトラヒドロフランの収率は、触媒 A は 1 0 . 4 % 、比較触媒 D は 8 . 8 % であった。

【 0 1 3 1 】

実施例 1 5 (ホルマリンの 3 量化反応)

8 m l の蓋付きガラス製容器に 3 5 % ホルマリン 0 . 9 0 g を入れ、これに実施例 8 で得られた触媒 A を 4 0 m g 入れ、密封した。これを 8 0 ° で 8 時間保持した後、ガスクロで生成物を分析した。比較例 3 の比較触媒 D についても同様に反応した。反応で得られたトリオキサンの収率は、触媒 A は 3 . 2 % 、比較触媒 D は 2 . 0 % であった。

【 0 1 3 2 】

実施例 1 3 、 1 4 および 1 5 の結果から、スルホン基含有有機無機複合材料からなり、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒 A を用いると、環状オレフィンの水和反応、ジオールの脱水反応、ホルマリンの 3 量化反応で比較ゼオライト触媒 D より収率が高いことがわかる。これは、本触媒中の多孔質粒子が、反応の対象となる物質の大きさより十分な大きさの細孔を有しているだけでなく、有機的表面特性を有しているためと考えられる。

【 0 1 3 3 】

【 発明の効果 】

一部にスルホン基を有する有機基と金属原子と酸素原子とが特定の結合様式で結合した結晶性の有機無機複合材料からなる、細孔を有する多孔質粒子を含有する触媒組成物を提供することによって、十分に高い酸触媒性能を得ることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子および実施例 2 で得られた H M M - S O 3 H の X 線回折パターンを示す図である。

【 図 2 】 図 1 に示す X 線回折パターンの $2 \theta = 1 \sim 10^\circ$ の領域の縮尺を変えた図である。

【 図 3 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子および実施例 2 で得られた H M M - S O 3 H の窒素吸着等温線を示す図である。

【 図 4 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子および実施例 2 で得られた H M M - S O 3 H の細孔径分布曲線を示す図である。

【 図 5 】 実施例 2 で得られた H M M - S O 3 H の水酸化ナトリウム滴定曲線を示す図である。

【 図 6 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の空気気流中における熱重量分析結果を示す図である。

【 図 7 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の窒素気流中における熱重量分析結果を示す図である。

【 図 8 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【 図 9 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【 図 1 0 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の内部構造を模式的に示す図である。

【 図 1 1 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の内部構造について図 1 0 に示す Image a 方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示す図である。

【 図 1 2 】 図 1 1 の拡大図である。

【 図 1 3 】 実施例 1 において得られた多孔質粒子の内部構造について図 1 0 に示す Image b 方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示す図である。

10

20

30

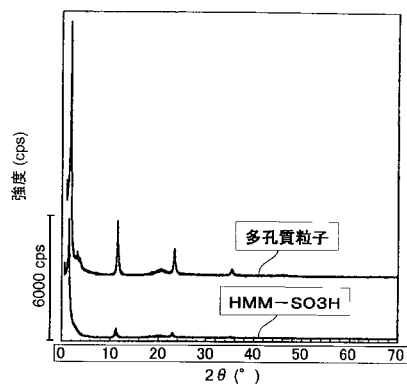
40

50

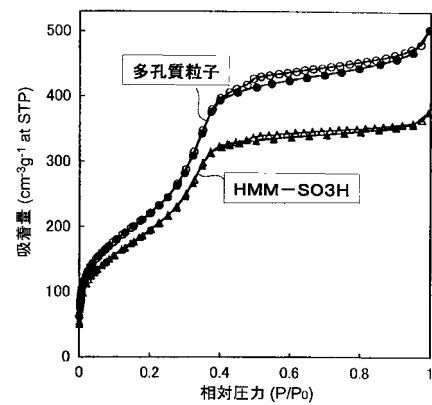
【図14】図13の拡大図である。

【図15】実施例1において得られた多孔質粒子のメソ細孔内の分子構造を模式的に示す図である。

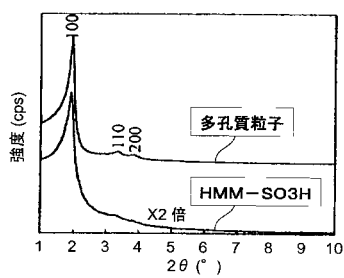
【図1】



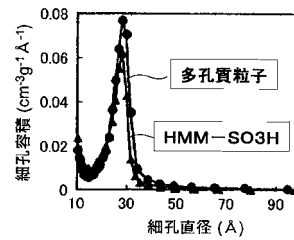
【図3】



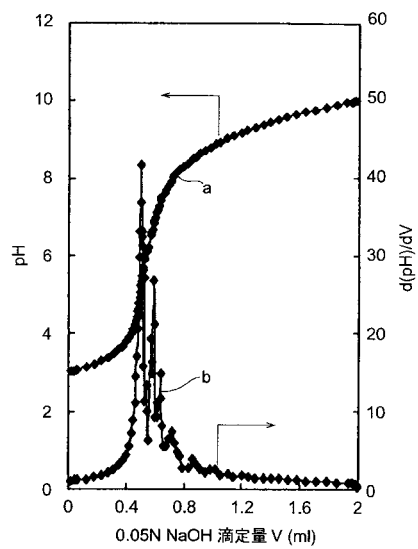
【図2】



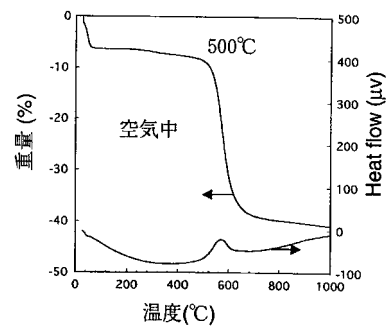
【図4】



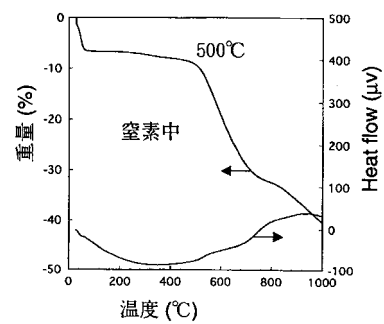
【図 5】



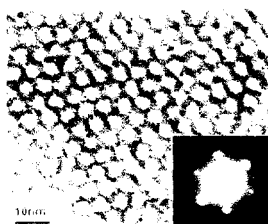
【図 6】



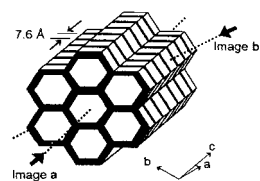
【図 7】



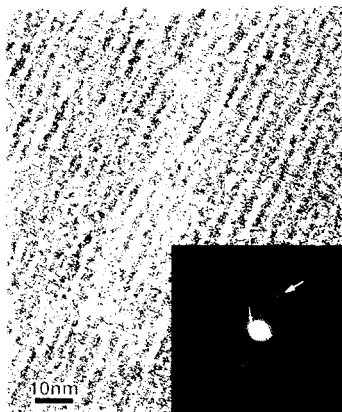
【図 8】



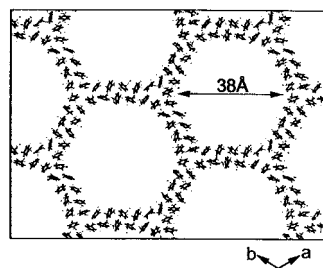
【図 10】



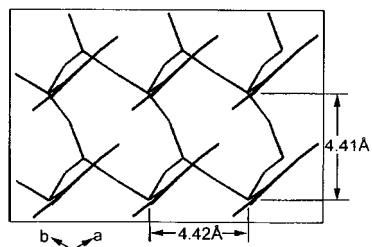
【図 9】



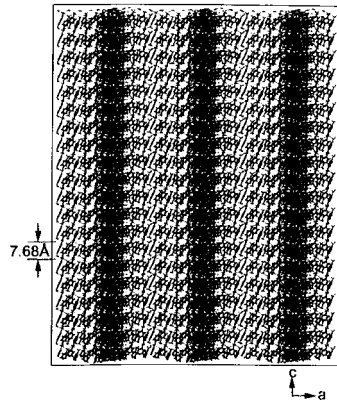
【図 11】



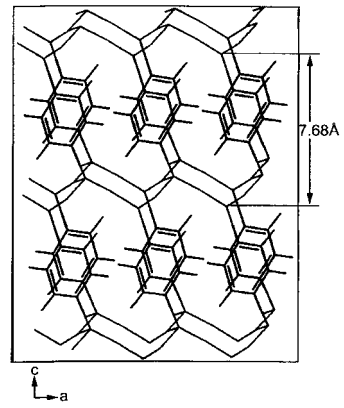
【図 12】



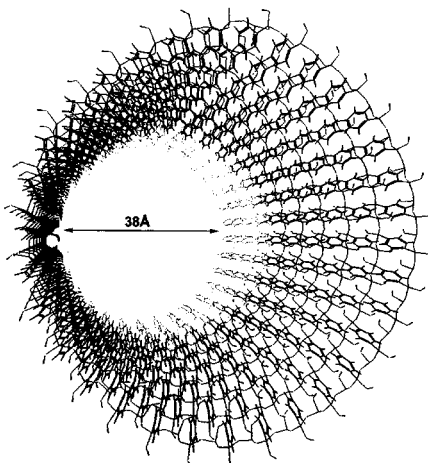
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 35/08	(2006.01)	C 0 7 C 35/08	
C 0 7 C 45/45	(2006.01)	C 0 7 C 45/45	
C 0 7 C 45/46	(2006.01)	C 0 7 C 45/46	
C 0 7 C 49/76	(2006.01)	C 0 7 C 49/76	B
C 0 7 C 49/796	(2006.01)	C 0 7 C 49/796	
C 0 7 C 67/14	(2006.01)	C 0 7 C 67/14	
C 0 7 C 69/78	(2006.01)	C 0 7 C 69/78	
C 0 7 F 7/18	(2006.01)	C 0 7 F 7/18	W

- (72)発明者 加藤 元
愛知県名古屋市港区大江9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内
- (72)発明者 吉川 正人
愛知県名古屋市港区大江9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内
- (72)発明者 岡本 敦
愛知県名古屋市港区大江9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内
- (72)発明者 稲垣 伸二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 小形 眞一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 佐々木 有理
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 米国特許第0 5 4 7 5 1 6 2 (U S , A)
特開2 0 0 0 - 0 1 7 1 0 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
B01J 21/00-37/36
CA(STN)