

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6525958号
(P6525958)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.	F 1		
CO 1 B 39/48	(2006.01)	CO 1 B	39/48
BO 1 J 31/26	(2006.01)	BO 1 J	31/26
BO 1 J 37/10	(2006.01)	BO 1 J	37/10
BO 1 J 35/10	(2006.01)	BO 1 J	31/26
		BO 1 J	35/10
			3 O 1 A

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-508940 (P2016-508940)	(73) 特許権者	509004675 エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 テキサス州 77520 -2101 ベイタウン ベイウェイ ド ライヴ 5200
(86) (22) 出願日	平成26年3月4日(2014.3.4)	(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(65) 公表番号	特表2016-519646 (P2016-519646A)	(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(43) 公表日	平成28年7月7日(2016.7.7)	(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/020140	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 國際公開番号	W02014/172024		
(87) 國際公開日	平成26年10月23日(2014.10.23)		
審査請求日	平成29年3月3日(2017.3.3)		
(31) 優先権主張番号	61/813,940		
(32) 優先日	平成25年4月19日(2013.4.19)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	13172271.2		
(32) 優先日	平成25年6月17日(2013.6.17)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モレキュラーシーブ、COK-5、その合成及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その孔中に1,4-ビス(N-プロピルピロリジニウム)ブタンジカチオン及び1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンジカチオンからなる群から選ばれた少なくとも一種のジ四級アンモニウム化合物を含むことを特徴とする、COK-5の構造を有するモレキュラーシーブ。

【請求項 2】

窒素物理吸着のためのt-プロット方法により測定して $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の外部表面積を有する結晶を更に含む、請求項1記載のモレキュラーシーブ。

【請求項 3】

窒素物理吸着のためのt-プロット方法により測定して $350 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ の全表面積を有する結晶を更に含む、請求項1記載のモレキュラーシーブ。

【請求項 4】

モル関係：



(式中、 $0 < m/n \leq 0.2$ 、nは少なくとも20であり、 $0 < m \leq 0.2n$ 、Qは前記の少なくとも一種のジ四級アンモニウム化合物であり、Xはホウ素又はアルミニウムであり、かつYはケイ素である)

を含む組成を有する請求項1記載のモレキュラーシーブ。

【請求項 5】

10

20

25.0 (± 0.30) 度2-シータ (2) に最大を有する第一の複合ピークを有するX線回折パターンを有し、前記ピークは I_{max_A} のバックグラウンドより上の強さを有し、かつ23.0 (± 0.20) 度2-シータ (2) に最大を有する第二の複合ピークと交差して局所最小を有し、前記局所最小は I_{min_A} / I_{max_A} 比が > 0.7 であるように I_{min_A} のバックグラウンドより上の強さを有する、請求項1記載のモレキュラーシープ。

【請求項6】

窒素物理吸着についての t -プロット法により測定して少なくとも $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の外部表面積を有し、かつ21.5度から25.5度までの2-シータ (2) 範囲に单一の拡散複合特徴を有するX線回折パターンを有する結晶を含む、請求項1記載のモレキュラーシープ。

【請求項7】

窒素物理吸着のための t -プロット方法により測定して少なくとも $350 \text{ m}^2/\text{g}$ の全表面積を有する結晶を含む、請求項6記載のモレキュラーシープ。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項記載のモレキュラーシープの製造方法であって、その方法が

(i) 前記モレキュラーシープを生成し得る合成混合物を調製し、ここで前記混合物はアルカリ金属 (M)の源、ケイ素 (Y)の酸化物の源、ホウ素又はアルミニウム (X)の源、水、及び1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) ブタンジカチオン又は1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) ブタンジカチオンの一種以上を含む誘導剤 (Q)を含み、かつ前記混合物は、モル比に関して、下記の範囲：

YO_2/X_2O_3 少なくとも20、
 H_2O/YO_2 20～60、
 M/YO_2 0.1～0.5、
 OH^-/YO_2 0.2～0.6、及び
 Q/YO_2 0.04～0.25

内の組成を有し、

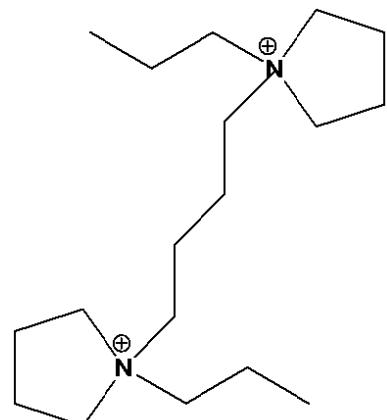
(ii) 前記モレキュラーシープの結晶が生成されるまで前記混合物を 125 から 200 までの加熱温度及び 1日～21日の時間の長さで結晶化条件下で加熱し、そして

(iii) 工程(ii)からの前記モレキュラーシープの前記結晶を回収することを含む、前記方法。

【請求項9】

下記の式：

【化1】



を有するジカチオンを含む有機窒素化合物を含む、COK-5の構造を有するモレキュラーシープ合成用の構造誘導剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

この出願は2013年4月19日に出願された米国特許出願第61/813,940号及び2013年6月17日に出願された欧州特許出願第13172271.2号（これらの開示が参考として本明細書にそのまま含まれる）の利益及び優先権を主張する。

本発明はモレキュラーシーブ、COK-5、その合成並びに吸着剤及び有機変換反応のための触媒としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

COK-5は厚さ約6nmから20nmまでの非常に薄い結晶及び特有のX線回折パターン（これがそれをその他の既知の結晶性物質と区別する）を特徴とするモレキュラーシーブゼオライトである。COK-5は種々の有機変換反応に有益な高度に万能の触媒である。

薄い結晶COK-5及びその調製方法の例がWO 02/46099-A1（その開示が参考として本明細書にそのまま含まれる）に開示されている。WO 02/46099-A1はCOK-5を構造誘導剤としてのN,N,N,N',N',N'-ヘキサエチルペンタンジアンモニウムジプロミド（HEPDD）：



で合成することを開示している。

その合成は更に水熱処理工程を伴ない、これは通常のゼオライト合成条件下で行なわれ、7~10日程度に長きに及び得る（WO 02/46099-A1、実施例1及び2を参照のこと）。

今までのところは、HEPDDカチオンがCOK-5の合成を誘導すると知られている唯一の有機化合物として同定されていた。単一の同定された構造誘導剤により制限され、COK-5の合成は、WO 02/46099-A1により教示されるように、最終生成物を得るために10日までの加熱を必要とする複雑な方法である。広範な、延長された加熱及び別の構造誘導剤（これらはまたゼオライトの組成範囲を拡張し得る）の不在が種々の難点及びCOK-5の製造だけでなく、COK-5ゼオライト物質を伴なう触媒製造における増大されたコストをもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

それ故、HEPDDカチオンがCOK-5の合成のための構造誘導剤として使用し得るが、一層簡素化された合成方法に使用し得る、改良された構造誘導剤についての要望が存する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によれば、1,4-ビス（N-プロピルピロリジニウム）ブタンジカチオン、1,4-ビス（N-ブチルピロリジニウム）ブタンジカチオン及び1,5-ビス（N-プロピルピロリジニウム）ペンタンジカチオンの一種以上を構造誘導剤として使用して、COK-5が一層簡単な方法により、かつHEPDDを構造誘導剤として使用して従来可能であったよりも短い加熱期間で合成し得ることが今わかった。これらの新規誘導剤を使用して、COK-5がナトリウム、カリウム、又はリチウム含有ゲル中の典型的なOH/SiO₂モル比のものと広範囲のSi/Al原子比及びSi/B原子比にわたってつくられる。加えて、COK-5を特異な粉末X線回折（XRD）パターンを有する物質をもたらす極めて小さい結晶サイズで製造することが可能である。

一局面において、本発明はCOK-5の構造を有し、その孔中に1,4-ビス（N-プロピルピロリジニウム）ブタンジカチオン、1,4-ビス（N-ブチルピロリジニウム）ブタンジカチオン及び1,5-ビス（N-プロピルピロリジニウム）ペンタンジカチオンから選ばれた少なくとも一種のジ四級アンモニウム化合物を含むモレキュラーシーブにある。

【0005】

一実施態様において、モレキュラーシーブがモル関係：



を含む組成を有する。

式中、0 < m/n ≤ 0.2、nは少なくとも20であり、0 < m ≤ 0.2n、Qは前記の少なくとも一種のジ四級アンモニウム化合物であり、Xは3価の元素、例えば、アルミニウム又はホウ素であり、かつYは4価の元素、例えば、ケイ素である。

都合良くは、モレキュラーシーブが約100~約300m²/gの外部表面積及び約350~約65

10

20

30

40

50

0 m²/g の全表面積（両方とも窒素物理吸着についての t - プロット法により測定される）を有する結晶を含む。

別の局面において、本発明はCOK-5 の構造を有し、かつ25.0 (± 0.30) 度2-シータ (2) に最大を有する第一の複合ピーク（これはI_{max}_Aのバックグラウンドより上の強さを有し、かつ23.0 (± 0.20) 度2-シータ (2) に最大を有する第二の複合ピークと交差して局所最小（これはI_{min}_A / I_{max}_A 比が > 0.7 であるようにI_{min}_Aのバックグラウンドより上の強さを有する）を形成する）を有するX線回折パターンを有するモレキュラーシーブにある。

更に別の局面において、本発明はCOK-5 の構造を有し、かつ窒素物理吸着についての t - プロット法により測定して少なくとも100 m²/g の外部表面積を有し、かつ21.5度から2 10 5.5度までの2-シータ (2) 範囲に単一の拡散複合特徴を有するX線回折パターンを有する結晶を含むモレキュラーシーブにある。

更なる局面において、本発明はCOK-5 の構造を有するモレキュラーシーブの製造方法にあり、その方法は

(i) 前記モレキュラーシーブを生成し得る合成混合物を調製し（前記混合物はアルカリ金属 (M)の源、4価の元素 (Y)の酸化物の源、3価の元素 (X)の源、水、及び1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) プタンジカチオン、1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) プタンジカチオン及び1,5-ビス (N-プロピルピロリジニウム) ペンタンジカチオンの一種以上を含む誘導剤 (Q)を含み、かつ前記混合物は、モル比に関して、下記の範囲：

YO₂/X₂O₃ 少なくとも20、 20

H₂O/YO₂ 約20 ~ 約60、

M/YO₂ 約0.1 ~ 約0.5、

OH⁻/YO₂ 約0.2 ~ 約0.6、及び

Q/YO₂ 約0.04 ~ 約0.25

内の組成を有する）、

(ii) 前記モレキュラーシーブの結晶が生成されるまで前記混合物を約125 から約20 0までの温度を含む結晶化条件下で加熱し、そして

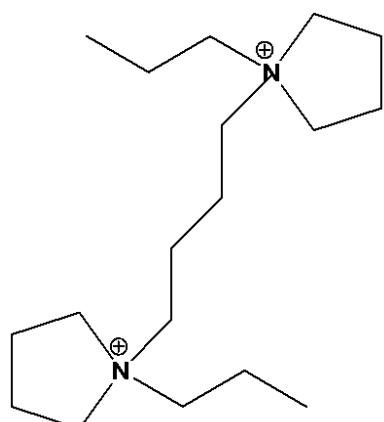
(iii) 工程(ii)からの前記モレキュラーシーブを回収することを含む。

更に別の局面において、本発明は有機化合物を含む供給原料を有機化合物変換条件で本明細書に記載されたモレキュラーシーブの活性形態を含む触媒と接触させることを含む前記供給原料を変換生成物に変換するための方法にある。 30

更に別の局面において、本発明は下記の式を有する1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) プタン化合物にある。

【0006】

【化1】



【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】通常のCOK-5 生成物のX線回折パターンの20 ~ 30度 2シータ領域を本発明に従つ

10

20

30

40

50

て生成された小結晶COK-5 のX線回折パターンの同領域と比較する。

【図2】3日間及び6日間にわたる結晶化後の実施例1の合成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。

【図3】実施例2の合成されたまま(つくられたまま)の生成物及び焼成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。

【図4】実施例2の合成されたままの生成物の走査電子顕微鏡写真(SEM)画像を示す。

【図5】10日間及び12日間にわたる結晶化後の実施例4の合成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。

【図6】実施例5の合成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。

【図7】7日間及び9日間にわたる結晶化後の実施例6の合成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。 10

【図8】9日間にわたる結晶化後の実施例6の合成されたままの生成物の走査電子顕微鏡写真(SEM)画像を示す。

【図9】実施例7の合成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。

【図10】実施例7の合成されたままの生成物の走査電子顕微鏡写真(SEM)画像を示す。

【図11】実施例8の合成されたままの生成物のX線回折パターンを示す。

【図12】実施例8の合成されたままの生成物の走査電子顕微鏡写真(SEM)画像を示す。

【図13】13日間及び15日間にわたる結晶化後の実施例9の合成されたままの生成物のX線回折パターンを通常のCOK-5のそれと比較する。

【図14】実施例9の13日目の生成物のSEM画像を示す。 20

【図15】実施例9の13日目の生成物のTEM画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

構造誘導剤として1,4-ビス(N-プロピルピロリジニウム)ブタンジカチオン、1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンジカチオン及び1,5-ビス(N-プロピルピロリジニウム)ペンタンジカチオンからなる群から選ばれた少なくとも一種のジ四級アンモニウム化合物を使用する、ゼオライト、COK-5の合成方法が本明細書に記載される。これらの誘導剤を使用することにより、組成の一層広い範囲(シリカ対アルミナモル比の範囲及びホウシリケート組成)及び一層小さい結晶サイズを有する、COK-5がCOK-5を製造するのに従来使用されたHEPDDカチオンを使用することと較べて得られることがわかる。 30

また、特異なX線回折パターンを示すCOK-5の新規な極小結晶形態が記載される。

通常合成されるように、ゼオライトCOK-5は5度から25.5度までに及ぶ度2シータ(2)(CuK-)領域におけるシャープなピークのみとして、 8.82 ± 0.1 度、 12.44 ± 0.1 度、 23.01 ± 0.1 度及び 25.02 ± 0.1 度に4つのシャープなピークを有するX線回折パターン(XRD)を特徴とする。これらは5度から25.5度2シータ(2)までに及ぶ度2シータ(2)(CuK-)領域におけるシャープなピークのみであるが、ゼオライトの殆どのサンプルは幾つかの未解像のブロードピークを示し、その結果、COK-5の全XRDパターンが表1に示されるように要約し得る。

【0009】

【表1】

2シータ(2θ)度	強さ	ピークの性質
6 ~8.7	W/M	プロードピークの未解像シリーズ
8.82 ± 0.1	S	シャープなピーク
12.44 ± 0.1	M	シャープなピーク
14~16	M	プロードピークの未解像シリーズ
20.4~21.2	W	プロードピーク
23.01 ± 0.1	VS	シャープなピーク
22.5~24.5	M/S	プロードピークの未解像シリーズ
25.02 ± 0.1	S	シャープなピーク
25.5~27	M	プロードピークの未解像シリーズ

10

【0010】

ゼオライトのX線回折パターン中の或るラインは関連ゼオライトの結晶サイズが減少するにつれて広くなる傾向があり、その結果、隣接ラインが重なり始めるかも知れず、それによりわずかに部分解像されたピーク又は未解像のプロードピークとして現れることが知られている。本明細書に記載されたCOK-5の或る実施態様において、このライン広がりはX線パターンの約21.5~25.5度2シータ(2θ)(CuK α)の2シータ(2θ)範囲に拡散複合ピークのみがあることをもたらす。このような場合には、25.0(±0.1)度2シータ(2θ)付近の複合ピークの最大がショルダーとして現われ、又は23.0(±0.1)度2シータ(2θ)付近で最大を有する大きい拡散複合特徴の一部を形成する。典型的な(一層大きい結晶性の)COK-5サンプルの粉末XRDパターンでは、23.0度2シータ(2θ)付近に最大を有する複合ピークと25.0度2シータ(2θ)付近の複合ピークが交差して明らかに見られる局所最小を形成するであろう[図1(a)を参照のこと]。これらの典型的な製剤では、この局所最小の相対的なバックグラウンドが引かれた強さ対25.0度2シータ(2θ)付近の複合ピークの相対的なバックグラウンドが引かれた強さの比がゼオライトのつくられたままの形態及び焼成された形態の両方で0.5未満であろう。本明細書に記載された小結晶製剤の一実施態様において、局所最小が2.50度2シータ(2θ)付近の複合ピークから明らかに認められるが、この比は0.70より大きいであろう。別の実施態様において、結晶がこうして小さくなり、ピークは25.0度2シータ(2θ)付近のピーク最大が23.0(±0.20)度2シータ(2θ)付近の最大を有する大きい拡散複合ピークの変曲点として現れ、又は局所最大もしくは変曲点が25.0(±0.30)度2シータ(2θ)付近の複合ピークについて認められない程にひどく広げられる[図1(b)及び図1(c)を参照のこと]。

20

【0011】

先に記載された極小結晶実施態様では、X線回折単独がその物質をCOK-5構造を有すると同定するのに充分ではないかも知れないことが認められるであろう。この場合、他の分析方法、例えば、高解像透過電子顕微鏡及び電子回折が、COK-5としてのその物質の同定を確かめるのに必要であるかも知れない。

30

本明細書に報告されたX線回折データは銅K-アルファ放射線を使用して、ゲルマニウムソリッドステート検出器を備えた、エクセレレーターマルチチャンネル検出器を備えたパナリティカル・エクスパート・プロ(Panalytical X'Pert Pro)回折システムで集められた。回折データは2シータ(この場合、シータはラグ角である)0.02度、及び夫々のステップにつき2秒の有効カウンティング時間でのステップ走査により記録された。格子面間隔、d間隔はオングストローム単位で計算され、ラインの相対的強さ、I/I₀はバックグラウンドより上の、最強のラインの絶対的強さの百分の一である。強さはロレンツ効果及び偏光効果について修正されない。相対的強さは記号vs = 非常に強い(75-100)、s = 強い(50-74)、m = 中間(25-49)及びw = 弱い(0-24)に関して示される。

40

その合成されたままの形態で、本明細書に記載されたCOK-5はモル関係：

50

$mQ: (n)YO_2:X_2O_3$
を含む組成を有する。

式中、 $0 < m/n \leq 0.2$ 、 n は少なくとも 20 であり、 $0 < m \leq 0.2n$ 、 Q は 1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) プタンジカチオン、1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) プタンジカチオン及び 1,5-ビス (N-プロピルピロリジニウム) ペンタンジカチオンから選ばれた前記の少なくとも一種のジ四級アンモニウム化合物であり、 X は 3 倍の元素、例えば、ホウ素又はアルミニウムであり、かつ Y は 4 倍の元素、例えば、ケイ素である。

【0012】

本明細書に記載された COK-5 はアルカリ金属 (M) の源、4 倍の元素 (Y) の酸化物の源、3 倍の元素 (X) の源、水、及び 1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) プタンジカチオン、1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) プタンジカチオン及び 1,5-ビス (N-プロピルピロリジニウム) ペンタンジカチオンの一種以上を含む誘導剤 (Q) を含む合成混合物から生成され、その混合物は、モル比に関して、下記の範囲内の組成を有する。

反応体	有益な範囲	好ましい範囲
YO_2/X_2O_3	20 ~ 200	24 ~ 100
H_2O/YO_2	15 ~ 60	20 ~ 45
OH^-/YO_2	0.2 ~ 0.6	0.3 ~ 0.5
Q/YO_2	0.04 ~ 0.5	0.05 ~ 0.2

アルカリ金属 (M) は一般にカリウム、ナトリウム又はリチウムであり、アルカリ金属の好適な源は水酸化物である。

3 倍の元素 X の好適な源は選ばれる元素 X に依存するが、元素 X がアルミニウム又はホウ素である一実施態様において、アルミニウムの好適な源として、水和アルミナ及びヒュームドアルミナ及び水溶性アルミニウム塩、例えば、硝酸アルミニウムが挙げられる。ホウ素の好適な源として、ホウ酸及び水溶性ホウ酸塩、例えば、ホウ酸ナトリウムが挙げられる。

4 倍の元素 Y の好適な源は選ばれる元素 Y に依存するが、Y がケイ素である一つの好ましい実施態様において、シリカのコロイド懸濁液、沈降シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、テトラアルキルオルトリケート、及びヒュームドシリカが挙げられる。

成分 M、X 及び Y の 2 種以上の合わされた源がまたアルミン酸ナトリウム及びメタカオリンとして使用し得る。

誘導剤 Q の好適な源として、妥当な四級アンモニウム化合物の水酸化物及び / 又は塩が挙げられる。1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) プタン化合物及び 1,5-ビス (N-プロピルピロリジニウム) ペンタン化合物は N-プロピルピロリジンと 1,4-ジプロモブタン及び 1,5-ジプロモペンタンの夫々との反応により直ぐに合成し得る。同様に、1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) プタン化合物は N-ブチルピロリジンと 1,4-ジプロモブタンの反応により直ぐに合成し得る。N-プロピルピロリジン及び N-ブチルピロリジンは既知の物質であるが、ピロリジンと 1-ヨードプロパン及び 1-ヨードブタンの夫々との反応により、又はピロリジンによるプロピオナルデヒド又はブチルアルデヒドの還元アミノ化により合成し得る。

【0013】

上記合成混合物からの COK-5 の結晶化は好適な反応器、例えば、ポリプロピレンジャー又はテフロン (登録商標) 内張りオートクレーブもしくはステンレス鋼オートクレーブ中で、約 125 ~ 約 200 の温度で結晶化が使用される温度で起こるのに充分な時間、例えば、少なくとも 1 日、例えば、約 1 日から約 21 日までにわたって静的条件又は搅拌条件で行ない得る。その後に、結晶が液体から分離され、回収される。

合成は COK-5 の先の合成からの種により助けられてもよく、種は合成混合物の約 0.01 ppm (質量基準) から約 10,000 ppm (質量基準) まで、例えば、約 100 ppm (質量基準) から約 5,000 ppm (質量基準) までの量で存在することが好適である。

所望の程度まで、かつ物質の X_2O_3/YO_2 モル比に応じて、合成されたままの COK-5 中のアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンは当業界で公知の技術に従ってその

10

20

30

40

50

他のカチオンとのイオン交換により置換し得る。好ましい置換カチオンとして、金属イオン、水素イオン、水素前駆体、例えば、アンモニウムイオン及びこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいカチオンは触媒活性を或る種の炭化水素変換反応に調整するものである。これらとして、水素、希土類金属及び元素の周期律表の2~15族の金属が挙げられる。本明細書に使用される周期律表の族についてのナンバリングスキームはChemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985)に開示されたとおりである。

合成されたままのCOK-5はまた処理にかけられてその合成に使用された有機誘導剤Qの一部又は全部を除去してもよい。これは合成されたままの物質が少なくとも約370の温度で少なくとも1分間かつ一般に20時間以下にわたって加熱される熱処理により都合良く行なわれる。大気圧以下の圧力が熱処理に使用し得るが、大気圧が便宜上の理由のために望ましい。熱処理は約925までの温度で行ない得る。また、有機誘導剤Qはオゾンによる処理により除去し得る(例えば、Parikhら著, Microporous and Mesoporous Materials 76 (2004) 17-22頁を参照のこと)。

【0014】

本方法により製造されたCOK-5モレキュラーシーブはフレーク状結晶を形成する。それらのサイズに応じて、結晶は少なくとも100m²/g、例えば、約100~約300m²/gの外部表面積及び少なくとも350m²/g、例えば、約350~約650m²/gの全表面積を有してもよい。本明細書に示される全表面積値はt-プロット方法を使用して窒素物理吸着データから測定される。この方法の詳細がLippens, B.C. 及びdeBoer, J.H. 著“触媒における孔系についての研究: V. t方法”, J. Catal., 4, 319 (1965)に見られ、その全内容が参考として本明細書に含まれる。

本方法により製造されたCOK-5は、必要とされる場合にはカチオン交換及び/又は焼成後に、触媒又は触媒前駆体として、また分離及び吸収媒体として実用性を有する。その物質は多くの炭化水素変換、分離及び吸着に特に有益である。それは担持又は未担持の粒状形態、又は担持された層の形態で、単独で使用されてもよく、又はその他のモレキュラーシーブとの混合物中で使用されてもよい。炭化水素変換として、例えば、クラッキング、リフォーミング、ヒドロファイニング、芳香族化、オリゴマー化(特に3~6この炭素原子を有するオレフィンの二量体化及び三量体化、更に特別にはブテン三量体化)、異性化、脱蜡、及びヒドロクラッキング(軽質オレフィンへのナフサ、低分子量炭化水素への高分子量炭化水素、芳香族化合物のアルキル化、トランスアルキル化、不均化又は異性化)が挙げられる。その他の変換としてアルコールとオレフィンの反応及び炭化水素への酸素化物の変換が挙げられる。

本発明が下記の非限定実施例及び添付図面を参照して更に特別に今記載されるであろう。

【実施例】

【0015】

実施例1: 1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンカチオンによるCOK-5合成

N-ブチルピロリジン(0.39モル、アルドリッヂ)50gを3口丸底フラスコ中でアセトニトリル170mLに添加することにより1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンカチオンを調製した。次に1,4-ジブロモブタン36.7g(0.17モル)を搅拌しながら滴下して添加した。次いでその反応液を5時間還流した。次いで沈澱した固体をブナーロートで濾過し、アセトンで洗浄し、エーテルで洗浄し、次いで乾燥させた。¹H NMRは化合物が純粋であることを示した。次いでジブロミド塩を水に溶解し、それをダウエックスLC NG水酸化物交換樹脂のカラムに通すことにより水酸化物形態にイオン交換した。その水溶液の濃度を0.1N HClの標準溶液による滴定により測定した。

1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンジクワット溶液([OH] = 0.87ミリモル/g)3.45gを23mLの鋼パールオートクレーブのテフロンライナー内で1N KOH 2.63g及び脱イオン水0.94gと混合することによりゲルを調製した。次いでヒュームドアルミナ0.085gをその溶液と混合して一様な懸濁液を生じた。次いでルドックスAS-40 2.25gをその懸濁液と混合して下記の組成: Si/Al=9、全OH/SiO₂=0.375、及びKOH/SiO₂=0.175を有するゲルを調製した。

10

20

30

40

50

ルを生成した。

そのライナーをキャップし、23mLのオートクレーブ内でシールし、混転条件（約50 rpm）下で160 度で加熱した。次いでブフナーロートにより濾過し、脱イオン水で洗浄し、真空オーブン中で60 度で乾燥させることにより固体を単離した。図2は3日及び6日の加熱後に得られたサンプルの粉末回折パターンを示す。3日の時点の粉末回折パターンはCOK-5 のそれとマッチする。二、三日の追加の加熱後に、サニジンのために、稠密相アルミニノケイ酸カリウムである26-28 度2シータ（2 ）付近に追加のピークがある。

アルミナ3水和物をAI源として使用する同様の調製はまたCOK-5 を生成することがわかった。

【0016】

実施例2：1,4-ビス（N-ブチルピロリジニウム）ブタンカチオンによるCOK-5 合成

実施例1を少ない(2/3)アルミニウムで繰り返し、その結果、ゲルSi/Al は13.5であった。3日後、きれいな回折パターンを有する生成物を得た。合成されたままの生成物及び焼成されたままの生成物についてのX線回折パターンを図3に示し、一方、図4は合成されたままの生成物のSEM 画像を示す。ゼオライトをマッフル炉内で窒素雰囲気下で周囲温度から4 /分で400 度まで加熱し、次いで空气中で4 /分で600 度まで加熱し、空气中で2 時間にわたって600 度に維持した。焼成後、サンプルを（ゼオライトの質量に）等しい質量の硝酸アンモニウムを10倍の質量のゼオライトに溶解することにより生じた溶液中でアンモニウム交換した。ゼオライト/硝酸アンモニウム懸濁液をスチームボックス中で98 度で一夜加熱した。次いでゼオライトを濾過により単離し、脱イオン水で十分に洗浄し、真空オーブン中で60 度で一夜乾燥させた。次いでゼオライトを500 度に焼成してそれを酸性形態に変換した。次いでサンプルの表面積を窒素物理吸着を使用して測定し、データをt-プロット方法で分析した。測定された内部微小孔表面積は270 m²/g であり、また外部表面積は196 m²/g である（466 m²/g の全表面積）。

【0017】

実施例3：1,4-ビス（N-プロピルピロリジニウム）ブタンカチオンによるCOK-5 合成

ピロリジン75.0 g (1.06モル)を丸底フラスコ中でメタノール300 mLに添加することによりN-プロピルピロリジンを調製した。次いで1-ヨードプロパン206.5 g (1.21モル)を攪拌しながら滴下して添加した。次いでその混合物を1時間還流した。次いでメタノールをロータリーエバポレーター中で真空で除去し、次いで脱イオン水100 mLを液体残渣に添加した。次いでその水性混合物をエーテルで抽出して未反応の1-ヨードプロパンを除去した。次いでKOH 77.30 gを脱イオン水100 mLに溶解し、この塩基性溶液をその後に水性画分に添加した（この工程の理由は生成物の殆どがハロゲン化水素塩の形態であることがあり、塩基がHI成分を中和し、アミンを遊離し、その結果、それが水性画分から一層容易に単離し得る）。次いでその混合物をエーテルで抽出し、エチルエーテルを回転蒸発により真空で除去して97%のN-プロピルピロリジンを得た（その他の3%は¹H NMRから推定してエーテルであった）。

次いで97%のN-プロピルピロリジン25.0 g (0.21モル)を125 mLの鋼パールオートクレーブのテフロンライナー内のアセトニトリル60mLに添加することによりジクワットを生成した。次に1,4-ジプロモブタン21.0 g (0.097モル)をその混合物に添加した。125 mLのテフロンライナーをキャップし、パールオートクレーブ内でシールし、次いで80 度で4日間加熱した。次いで沈澱した固体を濾過し、アセトンで洗浄し、エチルエーテルで洗浄し、次いで乾燥させた。きれいな生成物（¹H及び¹³C NMRにより）の全質量は42.6 g (收率97%)であった。次いでジプロミド塩を水に溶解し、それをダウエックスLC NG 水酸化物交換樹脂のカラムに通すことにより水酸化物形態にイオン交換した。その水溶液の濃度を0.1 N HClの標準溶液による滴定により測定した。

得られるジクワット溶液を典型的なOH/SiO₂ モル比のもとにSi/Al,B=100 ~ 20を有する組成を有し、かつナトリウム、カリウム、又はリチウムカチオンを含むゲルを使用する複数の平行の小規模（1 mL）の合成反応に使用した。硝酸アルミニウムをAI源として使用し、ホウ酸をB源として使用した。合成反応の詳細を表2に示し、表中、Qは1,4-ビス（N-

10

20

30

40

50

プロピルピロリジニウム) ブタンジクワットを表し、また T は T 原子を表し、列 2 中の比は原子比として表され、列 3、4 及び 5 中の比はモル比として表される。

【 0 0 1 8 】

【表 2】

実験	T ³⁺ , Si/T ³⁺	M, MOH/SiO ₂	Q/Si	遊離 OH/SiO ₂ *	温度℃, 時間
A	Al,40	Na,0.30	0.15	0.30	160 ℃, 4日
B	Al,100	Na,0.30	0.10	0.20	160 ℃, 4日
C	B,100	K,0.15	0.15	0.30	160 ℃, 7日
D	Al,40	Na,0.30	0.19	0.60	160 ℃, 7日
E	Al,40	Na=Li,0.30	0.19	0.60	160 ℃, 7日
F	Al,20	K,0.30	0.23	0.60	160 ℃, 7日
G	Al,20	Na=Li,0.30	0.23	0.60	160 ℃, 7日
H	B,40	Li,0.30	0.15	0.60	160 ℃, 4日
I	Al,40	Na,0.15	0.15	0.30	160 ℃, 7日
J	Al,40	Na,0.30	0.15	0.30	160 ℃, 7日
K	B,20	Na,0.30	0.15	0.30	160 ℃, 7日
L	Al,40	Na,0.30	0.15	0.40	160 ℃, 7日

【 0 0 1 9 】

10

* 遊離OH/SiO₂ はアルミニウム源及び濃度を明記されたOH/SiO₂ モル比にするためのHCl の添加による水酸化物の中和に相当する。

合成反応の夫々が、或る場合に、4日程度に短い時間でCOK-5 を生成した。実際に、1,4-ビス (N-プロピルピロリジニウム) ブタンジクワットはCOK-5の合成に著しく選択的であることがわかった。

【 0 0 2 0 】

20

実施例 4 : 1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) ブタンカチオンによるCOK-5 合成

1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) ブタン水酸化物 ([OH] = 0.87ミリモル/g) の水溶液3.45 g を鋼パールオートクレーブの23mLのテフロンインサート内の1N KOH 2.63 g 及び脱イオン水0.94 g と混合した。次にヒュームドアルミナ (カボット) 0.06 g をその溶液に添加した。次いでライナーをキャップし、鋼パールオートクレーブ内でシールし、1 時間にわたって混転条件下で160 ℃ で加熱した。次いでオートクレーブを除去し、周囲温度に冷却した。次いでオートクレーブを開け、ルドックスAS-40 2.25 g をその混合物に添加した。次いでテフロンライナーをキャップし、鋼オートクレーブをシールした。次いでオートクレーブを混転条件 (50 rpm) 下で160 ℃ のオーブンに入れた。図 5 は10日及び12日の加熱後の固体生成物の粉末XRD を示す。10日の生成物のICP はその物質が12.3のSi/Al 比を有することを示した。12日の生成物の²⁷Al NMR は最終生成物中のアルミニウムが4面体であることを示す。

30

【 0 0 2 1 】

実施例 5 : 1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) ブタンカチオンによるCOK-5 合成

40

1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) ブタン水酸化物 ([OH] = 0.87ミリモル/g) の水溶液3.45 g を鋼パールオートクレーブの23mLのテフロンインサート内の1N KOH 2.63 g 及び脱イオン水2.93 g と混合した。次にルドックスAS-40 (40%のシリカ) 2.08 g 及びメタカオリン0.13 g をその溶液に添加した。次いでテフロンライナーをキャップし、23mLのパール鋼オートクレーブ内でシールした。次いでオートクレーブを3日間にわたって混転条件 (50 rpm) 下で160 ℃ のオーブン内のスピットに入れた。得られる固体生成物の粉末XRD (図 6) はそれが純粋なCOK-5 であることを示した。

実施例 6 : 1,4-ビス (N-ブチルピロリジニウム) ブタンカチオンによるCOK-5 合成

その合成を140 ℃ で行ない、その反応液を7日後及び9日後にサンプリングした以外は、実施例 5 を繰り返した。図 7 はCOK-5 生成物の粉末XRD パターンを提示し、実施例 5 の

50

生成物と較べて若干のピーク広がりを示す。図8は9日目の生成物のSEM画像を示す。

【0022】

実施例7：1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンカチオンによるCOK-5合成

1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタン水酸化物([OH] = 0.86ミリモル/g)の水溶液31.80 gを鋼パールオートクレープの125 mLのテフロンインサート内の1N KOH 23.96 g及び脱イオン水8.2 gと混合した。次にヒュームドアルミナ(カボット)0.55 gをその溶液に添加した。次いでライナーをキャップし、鋼パールオートクレープ内でシールし、1時間にわたって混転条件下で150℃で加熱した。次いでオートクレープを除去し、周囲温度に冷却した。次いでオートクレープを開け、ルドックスAS-40 20.5 gをその混合物に添加した。次いでテフロンライナーをキャップし、鋼オートクレープ内でシールした。次いでオートクレープを9日間にわたって混転条件(30 rpm)下で150℃のオープン内のスピットに入れた。図9はCOK-5生成物の粉末XRDを示し、また図10は相当するSEM画像を示す。

【0023】

実施例8：1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンカチオンによるCOK-5合成

1N KOH 23.96 g及び脱イオン水8.57 gを鋼パールオートクレープの125 mLのテフロンインサート内で混合した。次にヒュームドアルミナ(カボット)0.55 gをその溶液に添加した。次いでライナーをキャップし、鋼パールオートクレープ内でシールし、30分間にわたって混転条件下で160℃で加熱した。次いでオートクレープを除去し、周囲温度に冷却した。次いでオートクレープを開け、1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタン水酸化物([OH] = 0.87ミリモル/g)の水溶液31.43 gをその懸濁液に添加した。次いでテフロンライナーをキャップし、オートクレープ内でシールした。次いでオートクレープを40分間にわたって混転条件下で160℃のオープン内のスピットに入れた。次いでオートクレープを除去し、周囲温度に冷却した。オートクレープを開け、ルドックスAS-40 20.5 gをその混合物に添加した。次いでテフロンライナーをキャップし、鋼オートクレープ中でシールした。次いでオートクレープを7日間にわたって混転条件(30 rpm)下で160℃のオープン内のスピットに入れた。図11はCOK-5生成物の粉末XRDを示し、また図12は相当するSEM画像を示す。

【0024】

実施例9：1,4-ビス(N-ブチルピロリジニウム)ブタンカチオンによるCOK-5合成

ヒュームドアルミナをルドックスAS-40の添加の前に水酸化物源に前もって溶解した以外は、実施例2を繰り返した。前もっての溶解を実施例7に記載された様式と同様の様式で行なった。アルミニウムを完全に溶解した場合に結晶化がかなり遅く、図13の下部に示された粉末XRDパターンを有する生成物を得るのに13日(3日に代えて)を要した。中間のトレースは15日後の粉末回折パターンを示し、また上部トレースはCOK-5の典型的なサンプルの粉末パターンを示す。図14は13日目の生成物のSEM画像を示し、一方、図15は同生成物のTEM画像を示す。TEMは結晶の長さが一般に10~50nmであり、かつ結晶の幅が一般に4~10nmのサイズであることを示す。結晶をミクロトームで薄く切り、TEMにより調べた後に、結晶が一般に厚さ約4 nmであることがわかる。²⁷Al MAS NMRは13日目の生成物及び15日目の生成物の両方中のアルミニウムの全てが4面体配位であることを示す。

次いで15日目の生成物をマッフル炉中で窒素流中で2時間の期間にわたって周囲温度から400℃まで加熱し、この温度を15分間維持し、ガス流を空気に切り替え、温度を2時間の期間にわたって400℃から600℃まで上昇させ、その温度を2時間にわたって600℃に維持し、次いで炉を周囲条件に冷却することにより焼成した。焼成後に、サンプルを(ゼオライトの質量に)等しい質量の硝酸アンモニウムを10倍の質量のゼオライトに溶解することにより生じた溶液中でアンモニウム交換した。ゼオライト/賞賛アンモニウム懸濁液をスチームボックス中で一夜にわたって98℃で加熱した。次いでゼオライトを濾過により単離し、脱イオン水で充分に洗浄し、真空オープン中で一夜にわたって60℃で乾燥させた。次いでゼオライトを500℃に焼成してそれを酸性形態に変換した。次いで窒素物理吸着を使用してサンプルの表面積を測定した。t-プロット方法による物理吸着データの分析は

この物質が $314 \text{ m}^2/\text{g}$ の外部表面積及び $314 \text{ m}^2/\text{g}$ の内部表面積 (0.135 cc/g の微小孔体積) を有し、即ち、このサンプルについて、測定された表面積の半分が結晶の外部表面のためであることを示す。

【0025】

本明細書に引用された全ての特許、試験操作、及び優先権書類を含む、その他の書類はこのような開示が不一致ではない程度まで、かつこのような組み込みが許される全ての司法権について参考として充分に含まれる。

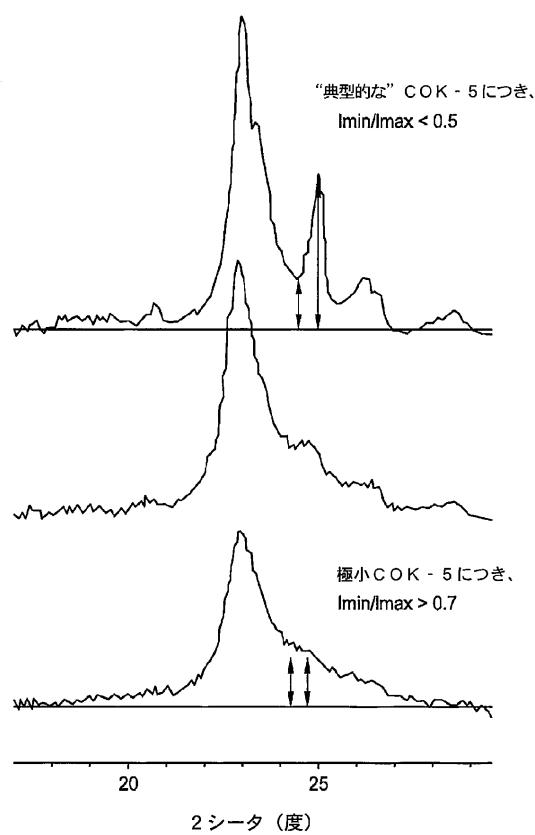
本明細書に開示された例示の形態が特別に記載されたが、種々のその他の変更がその開示の精神及び範囲を逸脱しないで当業者に明らかであり、また直ぐになし得ることが理解されるであろう。したがって、特許請求の範囲は本明細書に示された実施例及び記載に限定されないことが意図されるが、むしろ請求項はこの開示が関係する当業者により均等物として処理される全ての特徴を含む、本明細書にある特許性の新規性の全ての特徴を包含するとみなされることが意図されている。

数的下限及び数的上限が本明細書にリストされる場合、あらゆる下限からあらゆる上限までの範囲が意図される。“comprising (含む)”という用語は“including (含む)”という用語と同義である。同様に、成分の組成、元素又は群が過渡的表現“含む”で先行される時はいつでも、本発明者らは組成、又は一種以上の成分の言及に先行する“実質的に・・からなる”、“からなる”、“からなる群から選ばれる”、又は“である”という過渡的表現と同じ組成又は成分の群を意図しており、その逆も真であることが理解される。

10

20

【図1】



【図2】

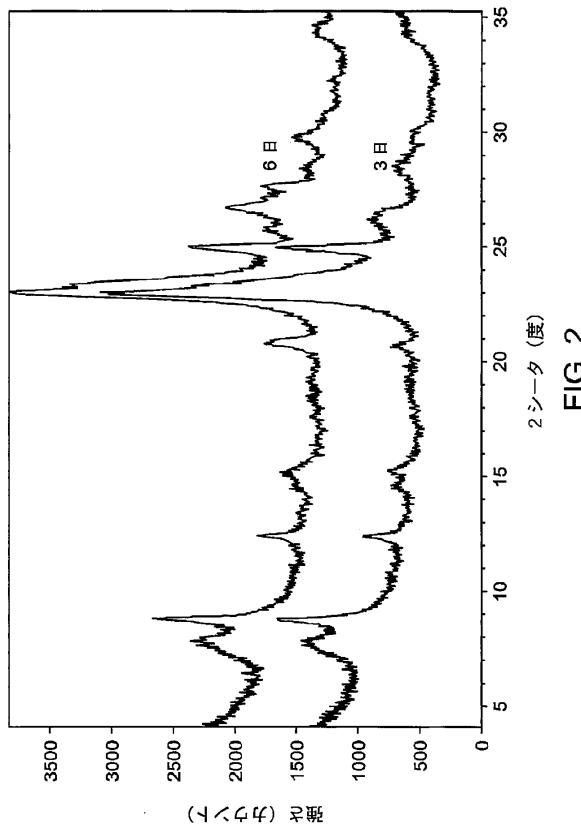
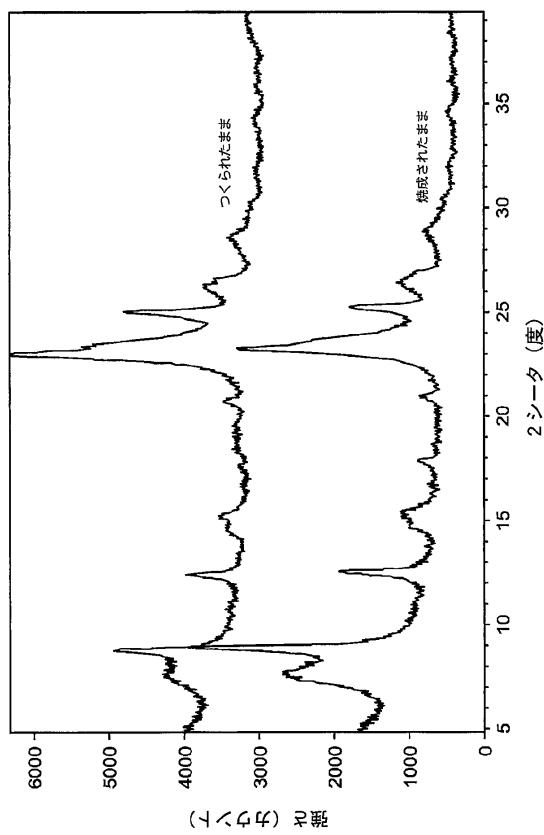


FIG. 2

FIG. 1

【図3】



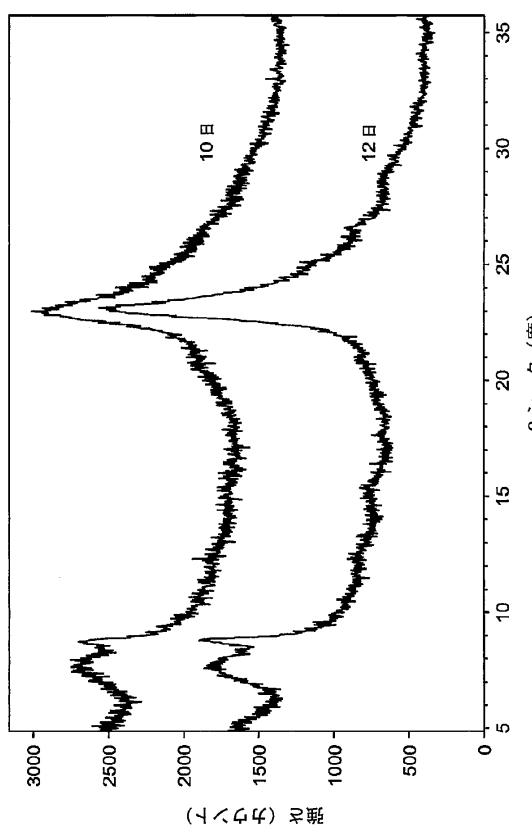
【図4】



FIG. 3

FIG. 4

【図5】



【図6】

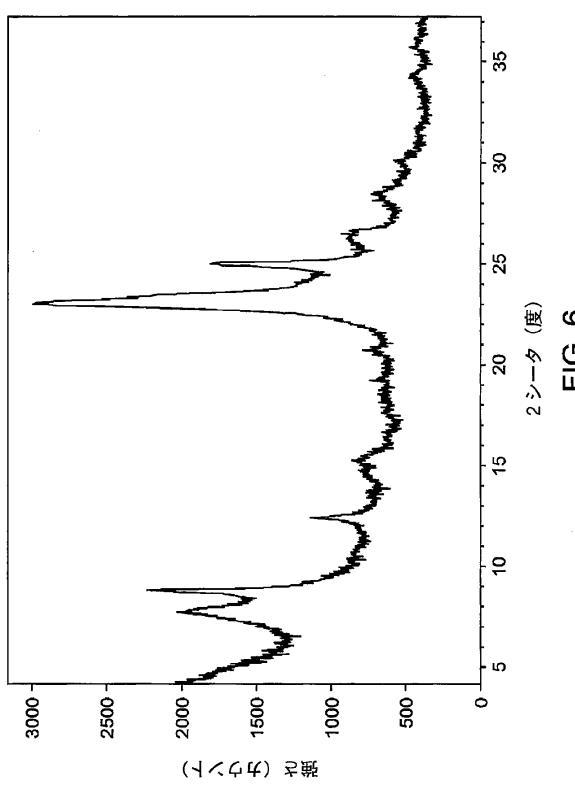
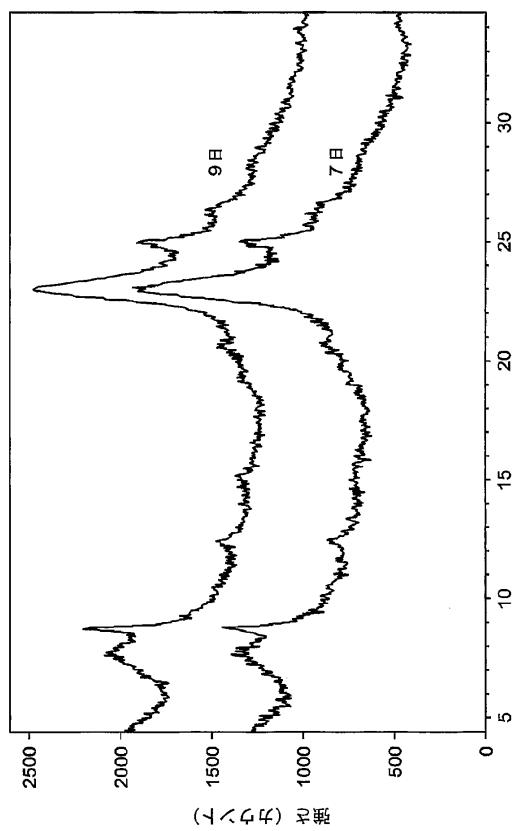


FIG. 5

FIG. 6

【図7】



【図8】

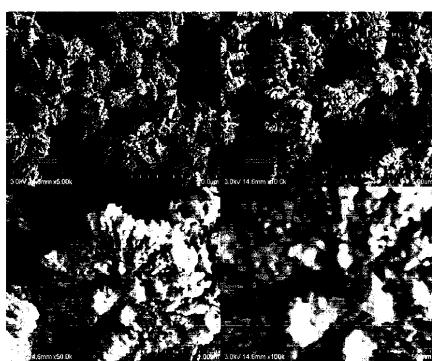
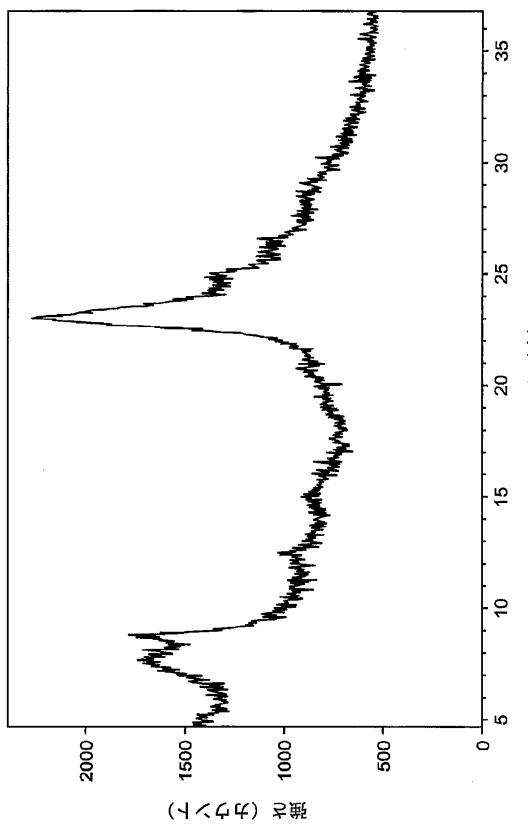


FIG. 7

【図9】



【図10】

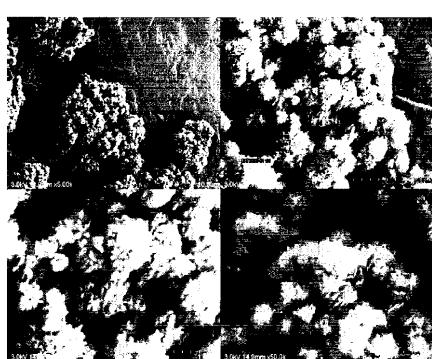
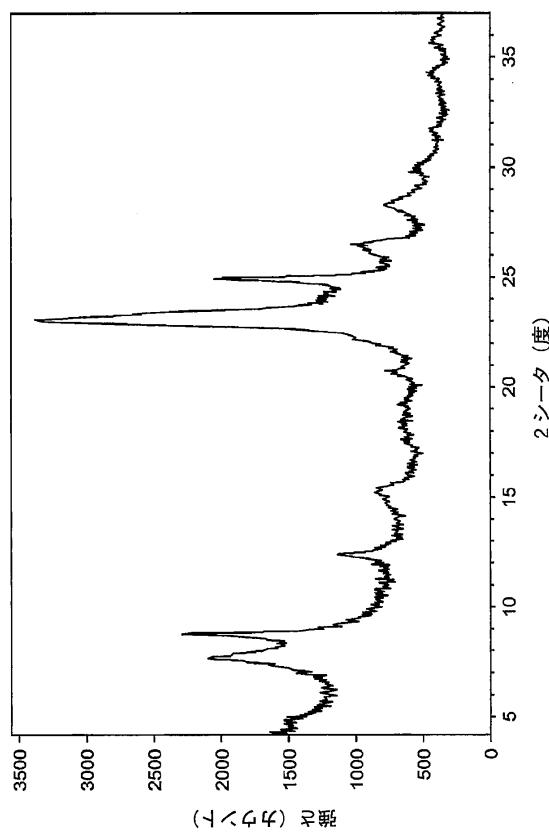


FIG. 9

FIG. 10

【図 1 1】



【図 1 2】

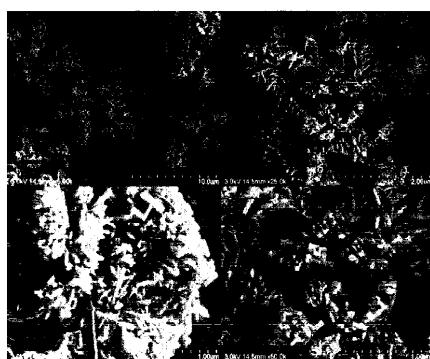
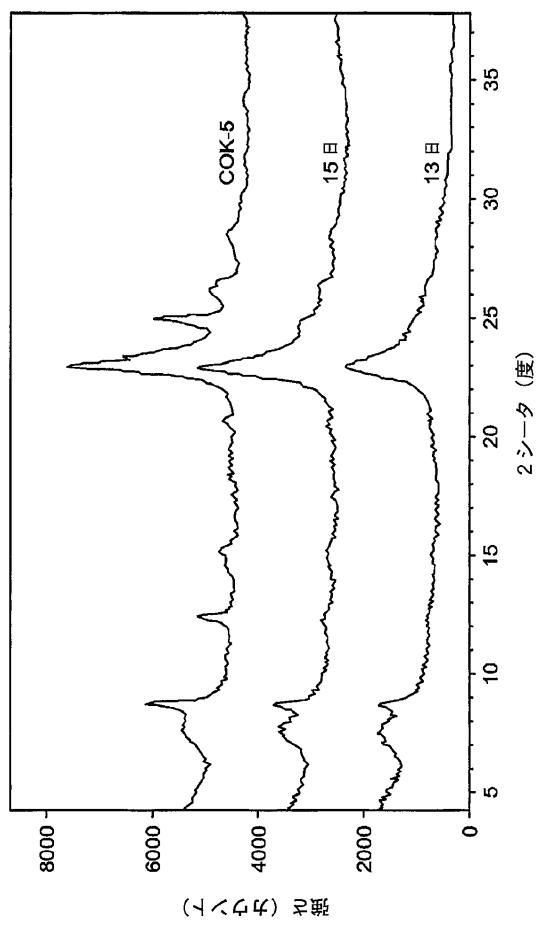


FIG. 12

【図 1 3】



【図 1 4】

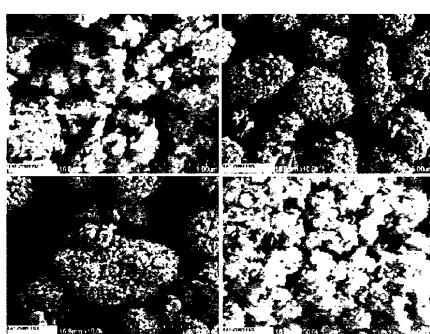


FIG. 14

【図 1 5】

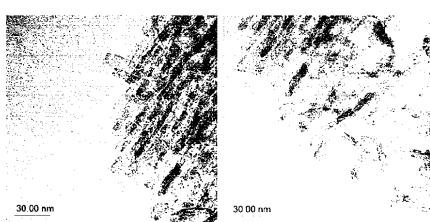


FIG. 15

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 35/10 3 0 1 G

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100137626
弁理士 田代 玄
(72)発明者 バートン アレン ダブリュー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08886 スチュワーツビル フェアビュー サークル
1238

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 特開昭59-190213 (JP, A)
国際公開第2013/019462 (WO, A1)
特表2011-512536 (JP, A)
国際公開第2010/017563 (WO, A1)
国際公開第02/046099 (WO, A1)
LIAO, X. et al., Synthesis, characterization of COK-5 with different Si/Al ratios and
their catalytic properties for the tert-butylation of phenol, Microporous and Mesoporo
us Materials, NL, Elsevier, 2009年 5月18日, Vol.124, pp.210-217

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4
C 0 7 D 2 9 5 / 0 2 - 2 9 5 / 3 2
C 0 7 D 2 0 7 / 0 6
B 0 1 J 2 9 / 0 0 - 2 9 / 9 0
R E G I S T R Y / C A p l u s (S T N)
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)
D W P I (D e r w e n t I n n o v a t i o n)