

(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 I

CO 1 B 39/48 (2006. 01)

BO 1 J 31/26 (2006. 01)

BO 1 J 37/10 (2006. 01)

BO 1 J 35/10 (2006. 01)

CO 1 B 39/48

BO 1 J 31/26 Z

BO 1 J 37/10

BO 1 J 31/26 M

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
(86) (22) 出願日	平成26年3月4日 (2014. 3. 4)		エクソンモービル ケミカル パテント
(65) 公表番号	特表2016-519646 (P2016-519646A)		インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成28年7月7日 (2016. 7. 7)		アメリカ合衆国 テキサス州 77520
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/020140		-2101 ベイタウン ベイウエイ ド
(87) 国際公開番号	W02014/172024		ライヴ 5200
(87) 国際公開日	平成26年10月23日 (2014. 10. 23)	(74) 代理人	100086771
審査請求日	平成29年3月3日 (2017. 3. 3)		弁理士 西島 孝喜
(31) 優先権主張番号	61/813, 940	(74) 代理人	100088694
(32) 優先日	平成25年4月19日 (2013. 4. 19)		弁理士 弟子丸 健
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100094569
(31) 優先権主張番号	13172271.2		弁理士 田中 伸一郎
(32) 優先日	平成25年6月17日 (2013. 6. 17)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 箱田 篤
		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 ~ 300 m²/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 ~ 650 m²/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：

$$mQ:(n)YO_2:X_2O_3$$

(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】

25.0 (±0.30) 度2-シータ (2θ) 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 (2θ) 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ブ。

【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 m²/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 (2θ) 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、請求項 1 記載のモレキュラーシーブ。

【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 m²/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ブ。

【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ブ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ブ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、

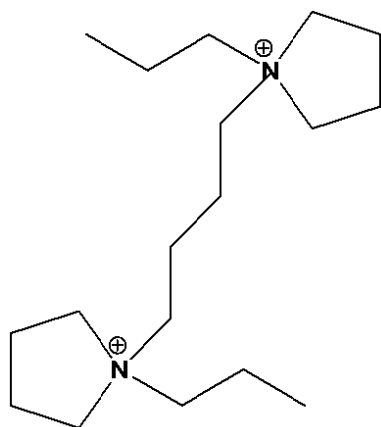
(ii) 前記モレキュラーシーブの結晶が生成されるまで前記混合物を 125℃ から 200℃ までの加熱温度及び 1 日 ~ 21 日の時間の長さで結晶化条件下で加熱し、そして

(iii) 工程 (ii) からの前記モレキュラーシーブ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ブ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。

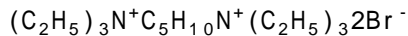
本発明はモレキュラーシーブ、COK-5、その合成並びに吸着剤及び有機変換反応のための触媒としてのその使用に関する。

【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ブロミド（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】

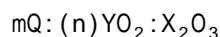
【0004】

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モル比のもとに広範囲の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、 $0 < m/n \leq 0.2$ 、 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300 m²/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-シート (2) に最大を有する第一の複合ピーク（これは I_{maxA} 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-シート (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_{minA} / I_{maxA} 比が > 0.7 であるように I_{minA} 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25.5度までの2-シート (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) 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、

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200 °C までの温度を含む結晶化条件下で加熱し、そして

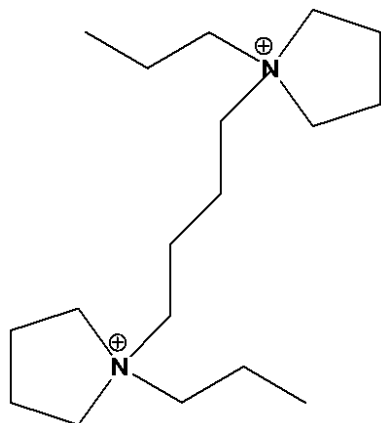
(iii) 工程(ii)からの前記モレキュラーシーブを回収することを含む。

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。

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) ブタン化合物にある。

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

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

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シート（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シート（2）までに及ぶ度2シート（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	ブロードピークの未解像シリーズ
8.82 \pm 0.1	S	シャープなピーク
12.44 \pm 0.1	M	シャープなピーク
14~16	M	ブロードピークの未解像シリーズ
20.4~21.2	W	ブロードピーク
23.01 \pm 0.1	VS	シャープなピーク
22.5~24.5	M/S	ブロードピークの未解像シリーズ
25.02 \pm 0.1	S	シャープなピーク
25.5~27	M	ブロードピークの未解像シリーズ

10

【 0 0 1 0 】

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しれない。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ブ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、このライン広がりには 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 (\pm 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 (\pm 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 (\pm 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 (\pm 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

30

【 0 0 1 1 】

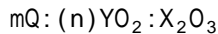
先に記載された極小結晶実施態様では、X 線回折単独がその物質を COK-5 構造を有すると同定するのに充分ではないかもしれないことが認められるであろう。この場合、その他の分析方法、例えば、高解像透過電子顕微鏡及び電子回折が、COK-5 としてのその物質の同定を確かめるのに必要であるかもしれない。

40

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、シータはブラッグ角である) 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/I_0 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。

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



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)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、ホウ素又はアルミニウムであり、かつ Y は4価の元素、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)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価の元素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価の元素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シリケート、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)ブタン化合物及び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-ジブロモブタン及び1,5-ジブ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)ブタン化合物はN-ブチルピロリジンと1,4-ジブ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ンア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十分な時間、例えば、少なくとも1日、例えば、約1日から約21までにわたって静的条件又は攪拌条件で行ない得る。その後、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 °C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 °C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100 m²/g、例えば、約100～約300 m²/gの外表面積及び少なくとも350 m²/g、例えば、約350～約650 m²/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、脱蠟、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合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、アルドリッチ)50 gを3口丸底フラスコ中でアセトニトリル170 mL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)を攪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プフ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0.1 N 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)3.45 g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 2.63 g 及び脱イオン水0.94 g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0.085 g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 2.25 g 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℃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℃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、稠密相アルミノケイ酸カリウムである26-28度2シータ（2θ）付近に追加のピークがある。

アルミナ3水和物をAl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℃まで加熱し、次いで空气中で4℃/分で600℃まで加熱し、空气中で2時間にわたって600℃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℃で一晩加熱した。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℃で一晩乾燥させた。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であり、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-ジブromobutan 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℃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（収率97%）であった。次いでジブromid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Al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。

【0018】

【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

10

【0019】

20

* 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。

【0020】

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3.45g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 2.63g及び脱イオン水0.94gと混合した。次にヒュームドアルミナ(カボット)0.06g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 2.25g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℃のオープンに入れた。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

【0021】

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3.45g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 2.63g及び脱イオン水2.93gと混合した。次にルドックスAS-40(40%のシリカ)2.08g及びメタカオリン0.13g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℃のオープ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。

【 0 0 2 2 】

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ブの 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ブ内でシールし、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 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、鋼オートクレーブ内でシールした。次いでオートクレーブを 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。

10

【 0 0 2 3 】

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ブの 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ブ内でシールし、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、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、オートクレーブ内でシールした。次いでオートクレーブを 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ブを除去し、周囲温度に冷却した。オートクレーブを開け、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、鋼オートクレーブ中でシールした。次いでオートクレーブを 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。

20

【 0 0 2 4 】

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 ~ 50 nm であり、かつ結晶の幅が一般に 4-10 nm のサイズであることを示す。結晶をマイクロームで薄く切り、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。

30

40

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、脱イオン水で十分に洗浄し、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

50

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。

【 0 0 2 5 】

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十分に含まれる。

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。

【 図 1 】

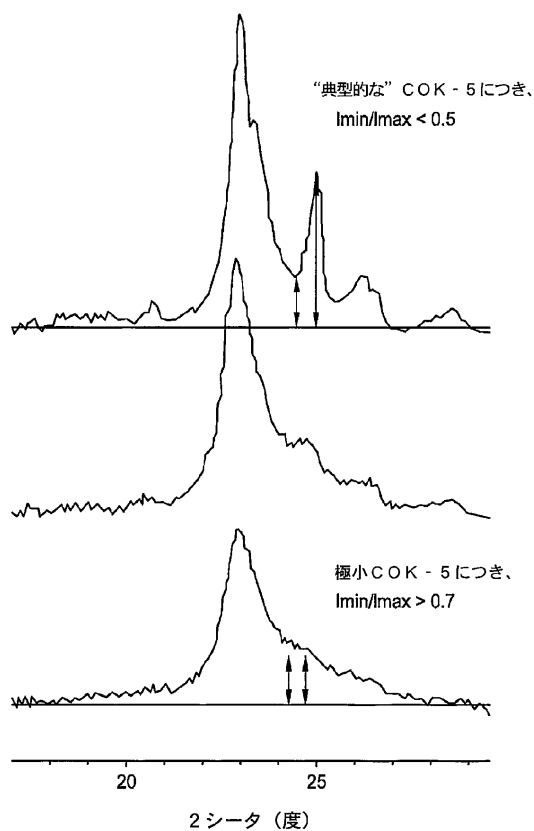


FIG. 1

【 図 2 】

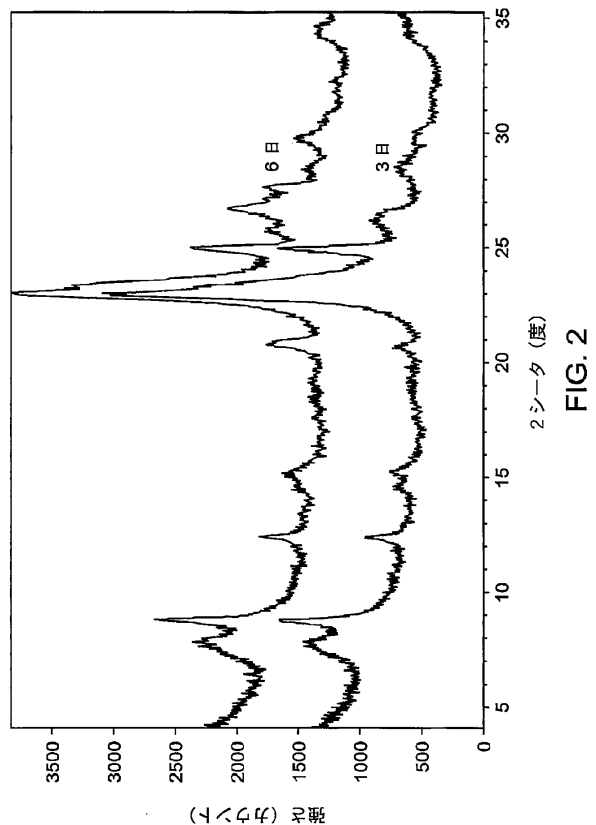
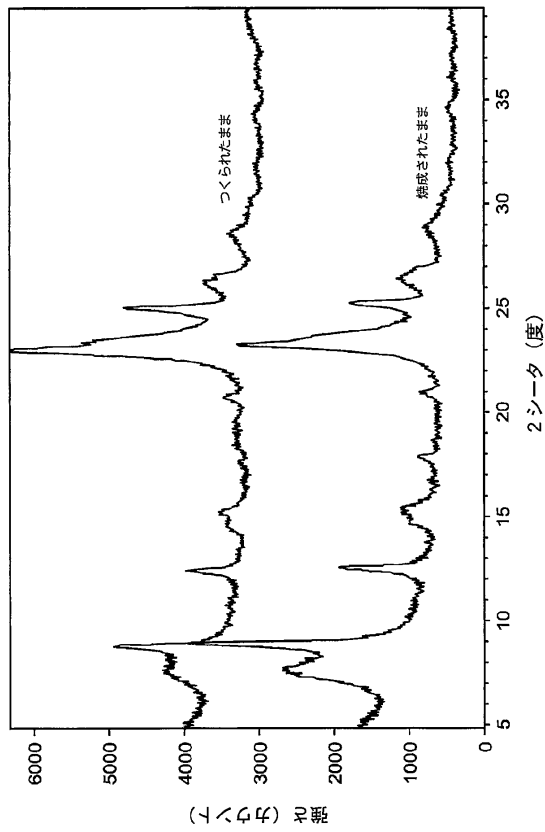


FIG. 2

【図 3】



【図 4】

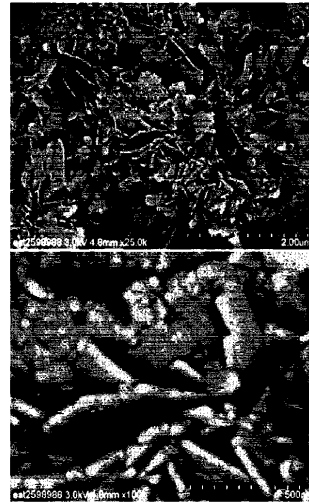


FIG. 3

FIG. 4

【図 5】

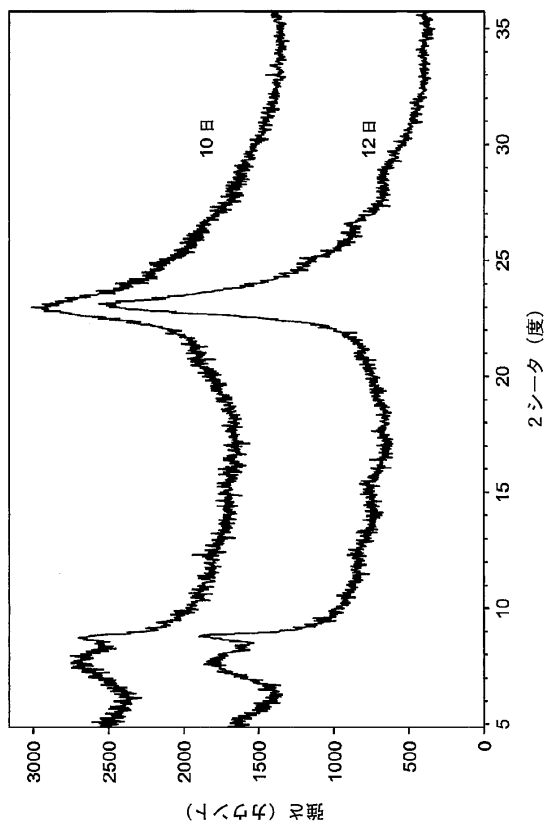


FIG. 5

【図 6】

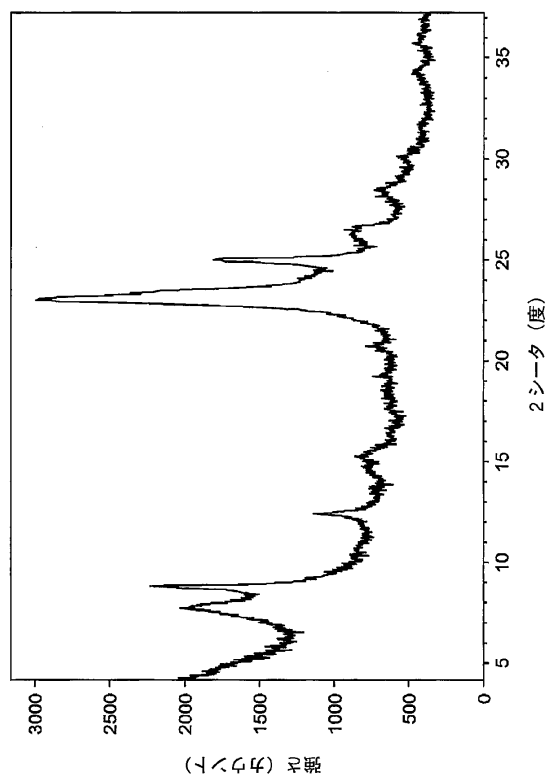


FIG. 6

【図 7】

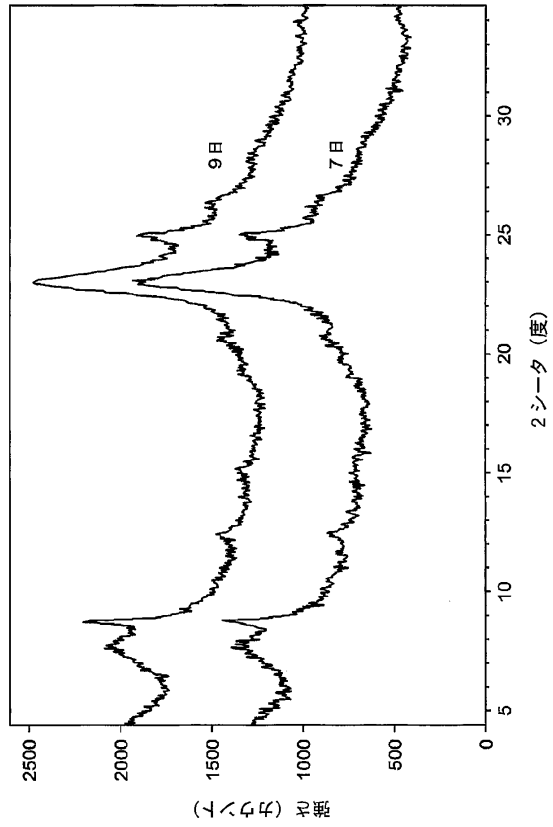


FIG. 7

【図 8】

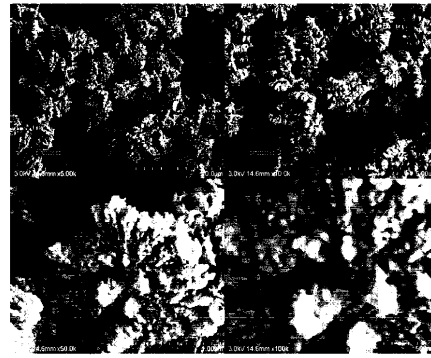


FIG. 8

【図 9】

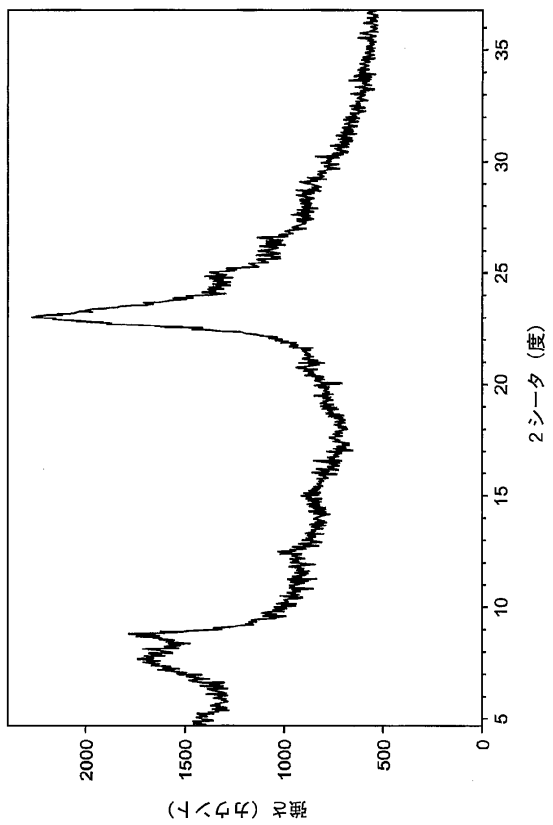


FIG. 9

【図 10】

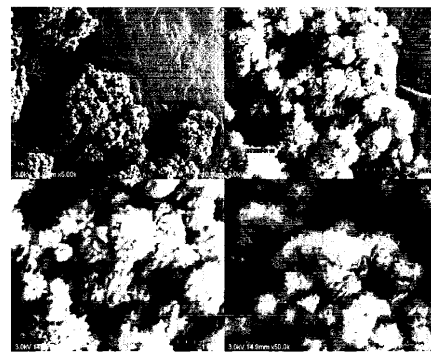


FIG. 10

【図 1 1】

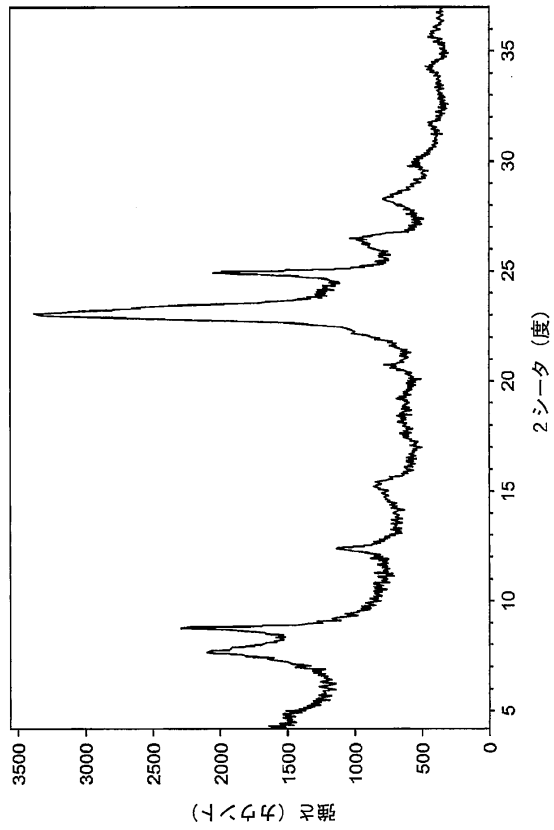


FIG. 11

【図 1 2】

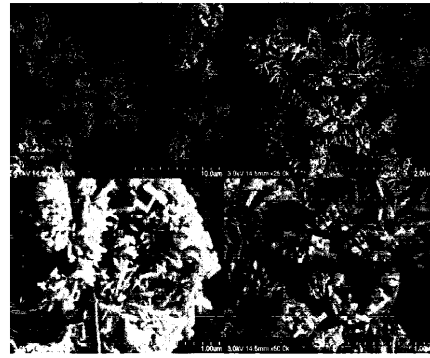


FIG. 12

【図 1 3】

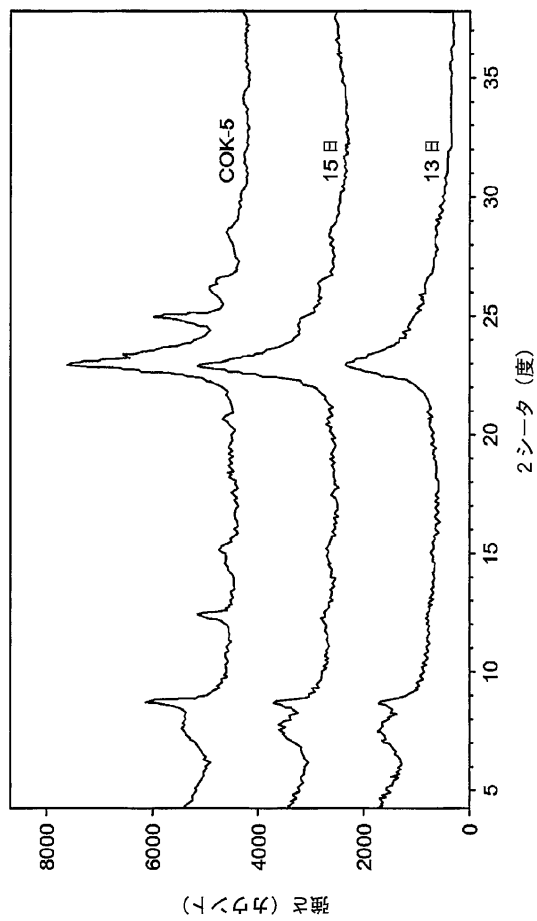


FIG. 13

【図 1 4】

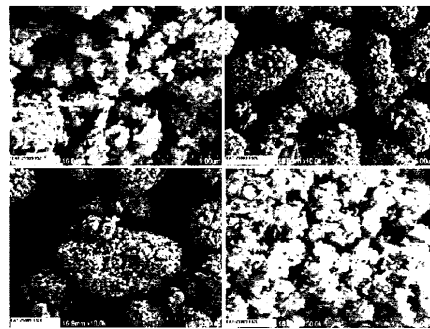


FIG. 14

【図 1 5】

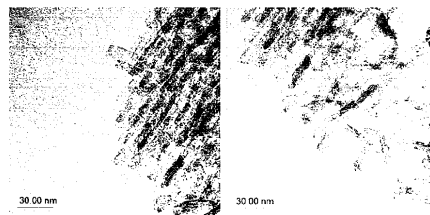


FIG. 15

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 パートン アレン ダブリュー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 8 6 スチュワーツビル フェアビュー サークル
1 2 3 8

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 Mesoporous 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

REGISTRY/CAPLUS(STN)

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

DWPI(Derwent Innovation)