

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6343684号
(P6343684)

(45) 発行日 平成30年6月13日 (2018. 6. 13)

(24) 登録日 平成30年5月25日 (2018. 5. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 39/48 (2006. 01)

B O 1 D 53/94 (2006. 01)

B O 1 J 20/28 (2006. 01)

B O 1 J 20/10 (2006. 01)

B O 1 J 29/70 (2006. 01)

C O 1 B 39/48 Z A B

B O 1 D 53/94 2 2 2

B O 1 J 20/28 Z

B O 1 J 20/10 A

B O 1 J 20/10 C

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-570949 (P2016-570949)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月19日 (2015. 2. 19)
 (65) 公表番号 特表2017-518250 (P2017-518250A)
 (43) 公表日 平成29年7月6日 (2017. 7. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/016500
 (87) 国際公開番号 W02015/187211
 (87) 国際公開日 平成27年12月10日 (2015. 12. 10)
 審査請求日 平成29年8月28日 (2017. 8. 28)
 (31) 優先権主張番号 14/296, 364
 (32) 優先日 平成26年6月4日 (2014. 6. 4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503148834
 シェブロン ユー. エス. エー. インコ
 ーポレイテッド
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
 ャニオン・ロード 6001
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 ゾーンズ、ステイシー イアン
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン
 ラモン、ボリンジャー キャニオン ロー
 ド 6001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブ S S Z-99

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 酸化ケイ素の (2) 酸化アルミニウム に対するモル比 5 ~ 50 を有するモレキュ
 ラーシーブであって、その合成されたままの形態で、以下の表にリストされたラインを含
 む X 線回折パターンを有するモレキュラーシーブ。

2-シート	d-間隔, nm	相対強度	ピークの広がり	P/N
7.54 ± 0.20	1.172	M	B	L
9.71 ± 0.20	0.910	W	VB	L
12.94 ± 0.20	0.684	W	Sh	H
14.97 ± 0.20	0.591	M	Sh	L
15.92 ± 0.20	0.556	S	Sh	H
17.78 ± 0.20	0.499	M	Sh	H
18.40 ± 0.20	0.482	W	Sh	L
19.86 ± 0.20	0.447	M	B	L
21.26 ± 0.20	0.418	S	VB	L
22.51 ± 0.20	0.395	W	B	L
24.40 ± 0.20	0.365	W	Sh	L
26.10 ± 0.20	0.341	VS	Sh	H
27.35 ± 0.20	0.326	W	B	L
28.17 ± 0.20	0.317	W	B	L

10

20

【請求項 2】

当該モレキュラーシートが、合成されたままで及び無水状態で、モル比に関して、以下の組成を有する、請求項 1 のモレキュラーシート。

$\text{TO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	5 ~ 50
Q/TO ₂	0.02 ~ 0.10
M/TO ₂	0.02 ~ 0.15

30

ここで：

(1) T は、Si であり；

(2) X は、Al であり；

(3) b は、X の原子価状態に等しく；

(4) Q は、メチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオンであり；そして

(5) M は、元素周期表の 1 族及び 2 族からの元素から成る群から選択される。

【請求項 3】

(1) 酸化ケイ素の (2) 酸化アルミニウムに対するモル比 5 ~ 50 を有するモレキュラーシートであって、その焼成された形態で以下の表にリストされたラインを含む X 線回折パターンを有するモレキュラーシート。

40

2-シータ	d-間隔, nm	相対強度	ピークの広がり	P/N
7.47 ± 0.20	1.183	M	B	L
9.75 ± 0.20	0.907	W	VB	L
12.93 ± 0.20	0.684	M	Sh	H
15.06 ± 0.20	0.588	W	Sh	L
15.90 ± 0.20	0.557	VS	Sh	L
17.82 ± 0.20	0.497	M	Sh	H
18.39 ± 0.20	0.482	W	Sh	L
19.86 ± 0.20	0.447	M	B	L
21.38 ± 0.20	0.415	S	VB	L
24.44 ± 0.20	0.364	W	Sh	L
26.12 ± 0.20	0.341	VS	Sh	H
27.17 ± 0.20	0.328	W	B	L
28.22 ± 0.20	0.316	W	B	L.

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本開示は、SSZ-99と指定する新しいモレキュラーシーブ、構造指向剤としてメチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオンを使用するSSZ-99を調製する方法、及びSSZ-99の使用、に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

モレキュラーシーブ材料は、天然のものも合成のものも共に、吸着剤として有用であり各種の炭化水素転化反応の触媒特性を有するとして、過去に示されてきた。ゼオライト、アルミノリン酸塩、及びメソポーラス材料などのいくつかのモレキュラーシーブは、X線回折(XRD)で決定して明確な結晶性構造を有する規則正しい多孔性結晶性材料である。結晶性モレキュラーシーブ材料の内部には、多数の溝又は細孔によって相互接続されているかもしれない多数の空隙がある。これらの空隙及び細孔は、特定のモレキュラーシーブ材料の内部ではサイズが均一である。これらの細孔の寸法は、いくつかの寸法の吸着分子を受け入れるなどし、一方で、より大きい寸法のを拒絶するので、これらの材料は、「モレキュラーシーブ」として公知になってきており、種々の工業プロセスで利用されている。

【0003】

多くの異なる結晶性モレキュラーシーブが発見されてきたが、ガス分離及び乾燥、炭化水素転化反応、及び他の用途用に所望の特性を持つ新しいモレキュラーシーブの継続する必要性が存在する。新しいモレキュラーシーブは、これらプロセスでの向上した選択性を与える新規な内部細孔構造を含有できる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

概要

本開示は、ここで「モレキュラーシーブSSZ-99」又は単に「SSZ-99」と呼

10

20

30

40

50

ぶ、独特の特性を持つ新しいファミリーのモレキュラーシーブに関する。

【 0 0 0 5 】

1つの側面では、以下が提供される：

(1) 少なくとも1つの四価の元素の少なくとも1つの酸化物の (2) 三価の元素、五価の元素及びそれらの混合物の酸化物から成る群から選択される1以上の酸化物に対するモル比 5 ~ 50 を有するモレキュラーシーブであって、その合成されたままの形態で、表 5 の X 線回折ラインを有するモレキュラーシーブ。

【 0 0 0 6 】

他の側面では、以下が提供される：

(1) 四価の元素の少なくとも1つの酸化物の少なくとも1つの源； (2) 三価の元素、五価の元素、及びそれらの混合物の酸化物から成る群から選択される1以上の酸化物の1以上の源； (3) 元素周期表の1族及び2族から選択される元素の少なくとも1つの源； (4) 水酸化物イオン；及び (5) メチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオンを、結晶化条件下に接触させることによる、結晶性モレキュラーシーブを調製する方法。

【 0 0 0 7 】

更に他の側面では、以下が提供される：

(a) (1) 四価の元素の少なくとも1つの酸化物の少なくとも1つの源； (2) 三価の元素、五価の元素、及びそれらの混合物の酸化物から成る群から選択される1以上の酸化物の1以上の源； (3) 元素周期表の1族及び2族から選択される元素の少なくとも1つの源； (4) 水酸化物イオン； (5) メチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオン；及び (6) 水、を含有する反応混合物を調製すること；及び

(b) 反応混合物を、モレキュラーシーブの結晶を形成するのに十分な結晶化条件にかけること；

によって、その合成されたままの形態で、表 5 の X 線回折ラインを有する結晶性モレキュラーシーブを調製する方法。

【 0 0 0 8 】

本開示は、合成されたままで及び無水状態で、モル比に関して、以下の組成を有する S S Z - 99 も提供する：

	幅	例示
$\text{TO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	5 ~ 50	5 ~ 30
Q/TO_2	0.02 ~ 0.10	0.02 ~ 0.10
M/TO_2	0.02 ~ 0.15	0.02 ~ 0.15

ここで：

(1) T は、元素周期表の 4 族 ~ 14 族からの四価の元素及びそれらの混合物から成る群から選択され；

(2) X は、元素周期表の 3 族 ~ 13 族からの三価の及び五価の元素及びそれらの混合物から成る群から選択され；

(3) 化学量論的変数 b は、組成変項 X の原子価状態に等しく (例えば、X が三価の時には $b = 3$ であり；X が五価の時には $b = 5$) ；

(4) Q は、メチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオンであり；そして

(5) M は、元素周期表の 1 族及び 2 族からの元素から成る群から選択される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

図面の簡単な説明

【図 1】図 1 は、実施例 1 で調製された合成されたままのモレキュラーシーブの粉末 X R D パターンである。

【 0 0 1 0 】

【図 2】図 2 は、実施例 2 で調製された焼成モレキュラーシーブの粉末 X R D パターンである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

詳細な記述

緒言

用語「モレキュラーシーブ」は、(a) 中間の及び (b) 最終の又は目的のモレキュラーシーブ及び (1) 直接合成又は (2) 後の結晶化处理 (二次的な合成) によって製造されるモレキュラーシーブを含む。二次的な合成技術は、ヘテロ原子格子置換又は他の技術による中間の材料からの目的材料の合成を可能とする。例えば、アルミノケイ酸塩は、中間のホウケイ酸塩から、ホウ素からアルミニウムへの後の結晶化ヘテロ原子格子置換によって合成できる。そのような技術は、例えば U . S . 特許 No . 6 , 7 9 0 , 4 3 3 に記載されているように公知である。

10

【 0 0 1 2 】

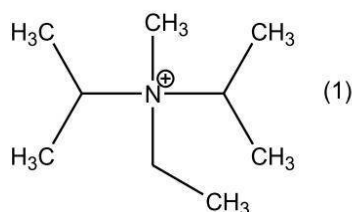
ここで使用する時、元素周期表の族のナンバリングスキームは、Chem . Eng . News , 6 3 (5) , 2 7 (1 9 8 5) に開示されている通りである。

【 0 0 1 3 】

SSZ - 9 9 を調製する上で、メチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオンが、構造指向剤 (“ S D A ”) として使用され、結晶化テンプレートとしても公知である。SSZ - 9 9 を製造するのに有用な S D A は、以下の構造 (1) によって表される：

20

【化 1】



【 0 0 1 4 】

当該 S D A カチオンは、モレキュラーシーブの形成に有害でないいかなるアニオンであることができるアニオンと結びつく。代表的なアニオンは、元素周期表の 1 7 族からの元素 (例えば、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物) 、水酸化物、アセテート、サルフェート、テトラフルオロボレート、カルボキシレートなどを、含む。

30

【 0 0 1 5 】

反応混合物

一般に、SSZ - 9 9 は、以下によって調製される：

(a) (1) 少なくとも 1 つの四価の元素の酸化物の少なくとも 1 つの源；(2) 三価の元素、五価の元素、及びそれらの混合物の酸化物から成る群から選択される 1 以上の酸化物の 1 以上の源；(3) 元素周期表の 1 族及び 2 族から選択される元素の少なくとも 1 つの源；(4) 水酸化物イオン；(5) メチルエチルジイソプロピルアンモニウムカチオン；及び (6) 水、を含有する反応混合物を調製すること；及び

40

(b) 反応混合物を、モレキュラーシーブの結晶を形成するのに十分な結晶化条件にかけること。

【 0 0 1 6 】

モレキュラーシーブが形成される反応混合物の組成は、モル比に関して、以下の表 1 で識別され、ここで、組成変項 T、X、M 及び Q 及び化学量論的変数 b は、上記で記載した通りである。

【表 1】

表 1

成分	幅	例示
$\text{TO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	5 ~ 50	5 ~ 50
M/TO_2	0.01 ~ 1.0	0.30 ~ 0.80
Q/TO_2	0.05 ~ 0.50	0.10 ~ 0.30
OH/TO_2	0.10 ~ 1.0	0.30 ~ 0.80
$\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2$	10 ~ 100	20 ~ 50

10

【 0 0 1 7 】

1つの副形態では、SSZ-99が形成される反応混合物の組成は、モル比に関して、以下の表2で識別され、ここで、組成変項M及びQは、上記で記載した通りである。

【表 2】

表2

成分	幅	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 ~ 50	5 ~ 50
M/SiO_2	0.01 ~ 1.0	0.30 ~ 0.80
Q/SiO_2	0.05 ~ 0.50	0.10 ~ 0.30
OH/SiO_2	0.10 ~ 1.0	0.30 ~ 0.80
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10 ~ 100	20 ~ 50

20

【 0 0 1 8 】

上で述べたように、ここに記載の各形態では、Tは、元素周期表の4族～14族からの四価の元素から成る群から選択される。1つの副形態では、Tは、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、チタン(Ti)、及びそれらの混合物から成る群から選択される。他の副形態では、Tは、Si、Ge、及びそれらの混合物から成る群から選択される。1つの副形態では、TはSiである。組成変項Tとして選択される元素の源は、Tとして選択される元素の酸化物、水酸化物、アセテート、シュウ酸塩、アンモニウム塩及びサルフェートを含む。1つの副形態では、組成変項Tとして選択される元素の各源は酸化物である。TがSiの時、Siとして有用な源は、ヒュームドシリカ、沈降シリケート、シリカヒドロゲル、ケイ酸、コロイドシリカ、テトラアルキルオルトシリケート(例えば、テトラエチルオルトシリケート)、及びシリカヒドロキシドを含む。Geとしてここで有用な源は、酸化ゲルマニウム及びゲルマニウムエトキシドを含む。

30

【 0 0 1 9 】

ここに記載の各形態では、Xは、元素周期表の3族～13族からの三価の及び五価の元素から成る群から選択される。1つの副形態では、Xは、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、鉄(Fe)、及びそれらの混合物から成る群から選択される。他の副形態では、Xは、B、Al、Ga、In、及びそれらの混合物から成る群から選択される。1つの副形態において、XはAlである。組成変項Xとして選択される元素の源は、Xとして選択される元素の酸化物、水酸化物、アセテート、シュウ酸塩、アンモニウム塩及びサルフェートを含む。XがAlの時、Alとして有用な源は、アルミン酸塩、アルミナ、及び、 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、カオリンクレー、及び他のゼオライトなどのアルミニウム化合物を含む。酸化アルミニウムの源の例は、Na-Yゼオライトである。ホウ素、ガリウム、インジウム、チタン

40

50

、及び鉄は、それらのアルミニウム及びケイ素対応物に相当する形態で添加できる。

【0020】

上記のように、ここに記載の各形態では、反応混合物は、元素周期表の1族及び2族（ここでMと呼ぶ）から選択される元素の少なくとも1つの源を使用して形成できる。1つの副形態では、反応混合物は、元素周期表の1族からの元素の源を使用して形成される。他の副形態では、反応混合物は、ナトリウム（Na）源を使用して形成される。結晶化プロセスに対して有害ではないいかなるM含有化合物も適切である。そのような1族及び2族元素の源は、酸化物、水酸化物、ナイトレート、サルフェート、ハロゲン化物、シュウ酸塩、クエン酸塩及びそれらのアセテートを含む。

【0021】

ここに記載の各形態では、モレキュラーシーブ反応混合物は、1つよりも多い源によって、供給できる。また、2つ以上の反応成分を、1つの源によって提供できる。

【0022】

反応混合物は、バッチ式又は連続式のいずれかで調製できる。ここに記載のモレキュラーシーブの結晶サイズ、モルフォロジー及び結晶化時間は、反応混合物の性質及び結晶化条件によって変化し得る。

【0023】

結晶化及び後の合成処理

実際には、モレキュラーシーブは、（a）上述の反応混合物を調製し；そして（b）当該反応混合物を、モレキュラーシーブの結晶を形成するのに十分な結晶化条件にかけることによって、調製される。

【0024】

当該反応混合物は、モレキュラーシーブの結晶が形成されるまで、高温で維持される。水熱結晶化が、普通は圧力下で、及び、125 ~ 200 の間の温度で、当該反応混合物が自生圧力にかけられるようにオートクレーブ中で普通は実施される。

【0025】

当該反応混合物は、結晶化工程の間に、穏やかなかき混ぜ又は攪拌にかけることができる。ここに記載のモレキュラーシーブは、アモルファス材料などの不純物、当該モレキュラーシーブと合わないフレームワークトポロジーを有するユニットセル、及び/又は他の不純物（例えば、有機炭化水素）を含有できることは、当業者によって理解されよう。

【0026】

水熱結晶化工程の間に、当該モレキュラーシーブ結晶は、反応混合物から自然発生的に核となることができる。種材料としての当該モレキュラーシーブの結晶の使用は、完全な結晶化を起こさせるのに必要な時間を減少させる点で、有利になり得る。更に、種入れは、いかなる望まれていない相に渡っての当該モレキュラーシーブの形成及び/又は核形成を促進することによって得られる生成物の純度の増加につながり得る。種として使用される時、種結晶は、反応混合物中で使用される組成変項Tの源の重量の1% ~ 10%の間の量で、添加される。

【0027】

当該モレキュラーシーブ結晶が一旦形成されると、固体生成物が、濾過などの標準の機械的分離技術によって反応混合物から分離される。当該結晶は水洗され、その後に乾燥されて、合成されたままのモレキュラーシーブ結晶が得られる。乾燥工程は、大気圧又は真空下を実施できる。

【0028】

当該モレキュラーシーブは、合成されたままで使用されることができ、典型的には、熱処理される（焼成される）であろう。用語「合成されたまま」とは、SDAカチオンの除去の前の、結晶化の後の形態のモレキュラーシーブのことを言う。SDAは、熱処理（例えば、焼成）によって除去でき、好ましくは、酸化雰囲気（例えば、空気、0 kPaよりも高い酸素分圧を持つガス）中で、当該モレキュラーシーブから当該SDAを除去するのに十分な当業者によって容易に決定できる温度で、除去できる。当該SDAは、U、

10

20

30

40

50

S・特許No. 6,960,327に記載されているような光分解技術（例えば、当該モレキュラーシーブから有機化合物を選択的に除去するのに十分な条件下で可視光よりも短い波長を有する光又は電磁放射線に、当該SDA含有モレキュラーシーブ生成物をさらすこと）によっても除去できる。

【0029】

当該モレキュラーシーブは、その後、スチーム、空気又は不活性ガス中で200～800の範囲の温度で1～48時間又はそれ以上の範囲の時間、焼成できる。普通、エクストラ-フレームワークカチオン（例えば、 Na^+ ）をイオン交換によって除去し、それを水素、アンモニウム、又はいかなる所望の金属イオンと交換することが望まれる。

【0030】

形成されるモレキュラーシーブが中間材料の場合、目的のモレキュラーシーブは、ヘテロ原子格子置換技術などの後の合成技術を使用して実現できる。目的のモレキュラーシーブは、酸浸出などの公知技術によって格子からヘテロ原子を除去することによっても実現できる。

【0031】

ここに開示されたプロセスから製造されるモレキュラーシーブは、多種多様の物理的形狀に形成できる。一般的に言って、当該モレキュラーシーブは、粉末、顆粒、又は、2-メッシュ（Tyler）ふるいを通過して400-メッシュ（Tyler）ふるい上に保持されるのに十分な粒径を有する押出物などの成形物の形態であることができる。有機バインダーとの押出などによって触媒が成形される場合には、当該モレキュラーシーブは、乾燥前に押出すことができ、又は、乾燥（又は部分乾燥）してその後に押出すことができる。

【0032】

当該モレキュラーシーブは、有機転化プロセスで用いる温度及び他の条件に耐性の他の材料と共に複合化できる。そのようなマトリックス材料は、クレイ、シリカ及び金属酸化物などの無機材料と同様に、活性及び不活性材料及び合成の又は自然発生のゼオライトを含む。そのような材料及びそれらを使用できるやり方の例は、U.S.特許Nos. 4,910,006及び5,316,753に開示される。

【0033】

モレキュラーシーブの特徴付け

ここに開示されたプロセスによって製造されるモレキュラーシーブは、合成されたままで及び無水状態で、表3（モル比に関して）に記載されるような組成を有し、ここで、組成変項T、X、Q及びM及び化学量論的変数bは、上述した通りである：

【表3】

表3

	幅	例示
$\text{TO}_2/\text{X}_2\text{O}_b$	5～50	5～30
Q/TO_2	0.02～0.10	0.02～0.10
M/TO_2	0.02～0.15	0.02～0.15

【0034】

1つの副形態では、ここに開示されたプロセスによって製造されるモレキュラーシーブは、合成されたままで及び無水状態で、表4（モル比に関して）に記載されるような組成を有し、ここで、組成変項Q及びMは、上述した通りである：

10

20

30

40

【表 4】

表4

	幅	例示
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 ～ 50	5 ～ 30
Q/SiO ₂	0.02 ～ 0.10	0.02 ～ 0.10
M/SiO ₂	0.02 ～ 0.15	0.02 ～ 0.15

【 0 0 3 5 】

10

ここに開示されたプロセスによって合成されるモレキュラーシーブは、それらのXRDパターンによって特徴付けされる。表5の粉末XRDパターンラインは、本開示に従って製造される合成されたままのSSZ-99の代表的なものである。回折パターンでの小さい変化は、格子定数の変化に起因する特定のサンプルのフレームワーク種のモル比の変化から生じ得る。更に、十分に小さな結晶は、形状及びピークの強度に影響し、有意なピークの広がりにつながるであろう。回折パターンでの小さい変化は、調製で使用する有機化合物の変化から生じ得る。焼成も、XRDパターンでの小さいシフトの原因になり得る。これらのマイナー摂動にもかかわらず、基本の結晶格子構造は変化しないままである。

【表 5】

表5

20

合成されたままのSSZ-99の特徴的なピーク

2-シータ ^(a)	d-間隔, nm	相対強度 ^(b)	ピークの広がり ^(c)	P/N ^(d)
7.54	1.172	M	B	L
9.71	0.910	W	VB	L
12.94	0.684	W	Sh	H
14.97	0.591	M	Sh	L
15.92	0.556	S	Sh	H
17.78	0.499	M	Sh	H
18.40	0.482	W	Sh	L
19.86	0.447	M	B	L
21.26	0.418	S	VB	L
22.51	0.395	W	B	L
24.40	0.365	W	Sh	L
26.10	0.341	VS	Sh	H
27.35	0.326	W	B	L
28.17	0.317	W	B	L

30

40

(a) ± 0 . 2 0

(b) 提供された粉末XRDパターンは、相対強度スケールに基づくものであり、X線パターンの最強ラインは100の値で指定される：W = 弱 (> 0 ~ 20) ; M = 中 (> 20 ~ 40) ; S = 強 (> 40 ~ 60) ; VS = 非常に強 (> 60 ~ 100)

(c) ピークの広がり、XRDピークの半値全幅 (FWHM) によって特徴付けられる。当該FWHM値に基づき、ピークは次のように分類される：Sh = シャープ (2 * 最小FWHM) ; B = ブロード (> 2 * 最小FWHM ~ 5 * 最小FWHM) ; VB = 非常

50

にブロード ($> 5 * \text{最小FWHM}$)

(d) P/N は、ピーク/ノイズ比であり、 $P/N = (\text{ピーク高さ} - \text{バックグラウンド}) / \text{ピーク高さ}$ として計算される。L = 低 (< 15) ; H = 高 (> 15)

【0036】

表6のX線回折パターンラインは、本開示に従って製造される焼成SSZ-99の代表的なものである。

【表6】

表6

焼成SSZ-99の特徴的なピーク

2-シータ ^(a)	d-間隔, nm	相対強度 ^(b)	ピークの広がり ^(c)	P/N ^(d)
7.47	1.183	M	B	L
9.75	0.907	W	VB	L
12.93	0.684	M	Sh	H
15.06	0.588	W	Sh	L
15.90	0.557	VS	Sh	L
17.82	0.497	M	Sh	H
18.39	0.482	W	Sh	L
19.86	0.447	M	B	L
21.38	0.415	S	VB	L
24.44	0.364	W	Sh	L
26.12	0.341	VS	Sh	H
27.17	0.328	W	B	L
28.22	0.316	W	B	L

(a) ± 0.20

(b) 提供された粉末XRDパターンは、相対強度スケールに基づくものであり、X線パターンの最強ラインは100の値で指定される：W = 弱 ($> 0 \sim 20$) ; M = 中 ($> 20 \sim 40$) ; S = 強 ($> 40 \sim 60$) ; VS = 非常に強 ($> 60 \sim 100$)

(c) ピークの広がり、XRDピークの半値全幅 (FWHM) によって特徴付けられる。当該FWHM値に基づき、ピークは次のように分類される：Sh = シャープ ($< 2 * \text{最小FWHM}$) ; B = ブロード ($> 2 * \text{最小FWHM} \sim 5 * \text{最小FWHM}$) ; VB = 非常にブロード ($> 5 * \text{最小FWHM}$)

(d) P/N は、ピーク/ノイズ比であり、 $P/N = (\text{ピーク高さ} - \text{バックグラウンド}) / \text{ピーク高さ}$ として計算される。L = 低 (< 15) ; H = 高 (> 15)

【0037】

ここに提示の粉末X線回折パターンは、標準の技術によって集められた。放射は、Cu K 放射であった。 2θ の関数として、ピーク高さ及び位置は、(バックグラウンドに合わせて調節する) ピークの相対強度から読み取った。記録されたラインに相当する格子面間隔dを、計算できる。

【0038】

SSZ-99を使用するプロセス

SSZ-99は、ガス分離用吸着剤として有用である。SSZ-99は、含酸素化合物 (例えば、メタノール) をオレフィンに転化するための触媒及び小アミンを製造するための触媒としても使用できる。SSZ-99は、自動車排出ガスなどのガス流中での窒素の

酸化物を低減するために使用できる。SSZ-99は、燃焼エンジン汚染制御システム中のコールドスタート炭化水素トラップとしても使用できる。SSZ-99は、C₃フラグメントをトラップするために特に有用である。

【実施例】

【0039】

実施例

以下の例示の実施例は、それらに限定されないことが意図される。

実施例 1

合成されたままのSSZ-99の調製

【0040】

テフロン（登録商標）ライナーは、ナトリウムシリケート、1N NaOH、FAUゼオライト（SiO₂/Al₂O₃モル比=5）及びメチルエチルジイソプロピルアンモニウム水酸化物溶液が投入された。モル比に関して反応混合物の組成は表7に報告される。

【表7】

表7

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30
Q/SiO ₂	0.15
OH/SiO ₂	0.8
H ₂ O/SiO ₂	30

【0041】

テフロン（登録商標）ライナーは、その後ふたをかぶせ、スチールParrotオートクレーブ内で密封された。オートクレーブは、135℃で対流式オープン中でスピット上に置かれた。オートクレーブは、加熱オープン中で43rpmで6日間、転がされた。オートクレーブは、その後取り除かれて、室温に冷却された。その後、濾過によって固体が回収され、脱イオン水で十分に洗浄された。固体は、室温で乾燥させた。

【0042】

得られた生成物の粉末XRDパターンは、図1に示す。

【0043】

元素分析により、当該生成物は、30.8% Si及び7.89% Alを含有することが示された。

【0044】

実施例 2

SSZ-99の焼成

得られた生成物は、1℃/分の速度で595℃に加熱された空気流の下にマッフル炉の内部で焼成され、595℃で5時間保持され、冷却され、その後、粉末XRDによって分析された。得られた生成物の粉末XRDパターンを、図2に示す。粉末XRDパターンにより、有機SDAを除去するための焼成の後、当該材料は安定なままであることが示される。

【0045】

実施例 3

微細孔容積分析

焼成されたSSZ-99は、吸着質としてN₂を使用してBET方法を経る微細孔容積分析にかけた。当該ゼオライトは、0.17cm³/gの微細孔容積を持つかなりの空隙容積を示した。

【0046】

焼成されたSSZ-99は、室温でn-ヘキサンの取込みがないことを示した。これは、SSZ-99が小細孔モレキュラーシーブ（すなわち、3Å～5.0Å未満の細孔サイ

ズを有するモレキュラーシーブ)であることを示している。

【0047】

実施例4

SSZ-99のアンモニウムイオン交換

Na⁺形の焼成SSZ-99は、NH₄NO₃の水溶液中(典型的に、1gのNH₄NO₃/20mLのH₂O中に1gのSSZ-99)で材料を95℃で2~3時間加熱することによって、NH₄⁺形のSSZ-99に転化された。その後、混合物は濾過されて、当該工程は所望の多くの回数(普通2~3回)繰り返された。濾過の後、得られたNH₄⁺交換生成物は、脱イオン水で洗浄されて、空気乾燥された。NH₄⁺形のSSZ-99は、540℃への焼成によって、H⁺形に転化できる。

10

【0048】

実施例5

拘束指数試験

実施例4で調製されたH⁺形のSSZ-99は、4kpsiで造粒され、粉碎されて20~40メッシュに粒状にされた。当該粒状にされた材料のサンプル0.6gは、空气中で540℃で4時間焼成されて、デシケータ中で冷却されて、乾燥を確実にした。その後、0.5gの材料は、モレキュラーシーブ床の両側上にアラダムと共に1/4インチのステンレススチール管中に詰められた。反応器管を加熱するために、炉(Applied Test Systems, Inc.)が使用された。9.4mL/分で及び大気圧で、窒素が反応器管中に導入された。反応器は、約600°F(315.6℃)に加熱され、そして、n-ヘキサン及び3-メチルペンタンの50/50フィードが、8μL/分の速度で反応器中に導入された。当該フィードは、ISCOポンプによって運ばれた。GC中への直接サンプリングは、フィード導入の15分後に始めた。

20

【0049】

運転15分後(600°F)、触媒は、約40%のn-ヘキサフィードを転化したが、3-メチルペンタフィードを転化しなかった。これは、SSZ-99が小細孔形状選択性モレキュラーシーブであることを示す。

【0050】

特に明記しない限り、本明細書及び添付の特許請求の範囲では、明細書及び特許請求の範囲で使用される量、パーセンテージ又は比率、及び他の数値を表すすべての数は、すべての場合に、用語「約」によって修正されていると理解されるべきである。したがって、反対の明示がない限り、本明細書及び添付の特許請求の範囲で記述する数パラメーターは、得ることが求められる所望の特性に依存して変化し得る近似値である。本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用される時、単数形「1つ」、「1つの」及び「その」は、特に明示がない限り、及び、明確に1つの対象に限定されない限り、複数の参照を含む。ここで使用する時、用語「含む」及びその文法上の変形表示は、それに限定しないことが意図され、リストされた項目の引用は、リストされた項目に追加又は置き換えることができる他の同様の項目を排除しない。ここで使用する時、用語「含む」は、当該用語に続いて識別される要素や工程を含むことを意味するが、いかなるそのような要素や工程も網羅的なものではなく、他の要素や工程を含み得る形態である。

30

40

【0051】

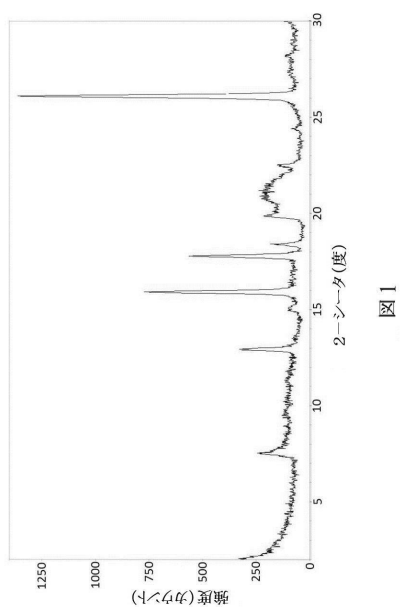
特に明記しない限り、個々の成分や成分の混合物が選択され得る元素の種類、材料や他の成分の引用は、リストされた成分及びそれらの混合物の全ての可能な下位概念の種類の組合せを含むことが意図される。

【0052】

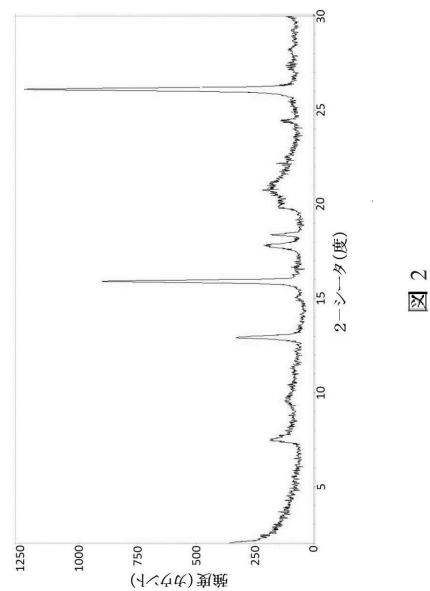
特許され得る範囲は、請求項によって定義され、そして、当業者に思いつく他の例を含み得る。そのような他の例は、請求項の文言上の言葉と異ならない構造的要素を有するならば、又は、請求項の文言上の言葉と非実質的な相違しか持たない等価な構造的要素を有するならば、請求項の範囲内にあることが意図される。これらと矛盾しない範囲で、ここで言及する全ての引用は、参照としてここに取り込む。

50

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 29/70 Z

- (72)発明者 シエ、ダン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6 0 0 1
- (72)発明者 チェン、コン - ヤン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6 0 0 1
- (72)発明者 リャン、アン チアバオ
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ボリンジャー キャニオン ロード 6 0 0 1

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 0 6 0 6 6 0 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 0 5 9 4 0 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 3 0 6 1 9 (J P , A)
特表 2 0 1 6 - 5 3 6 2 4 0 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 0 8 7 0 0 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 2 3 3 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 2 8
B 0 1 J 2 0 / 3 0 - 2 0 / 3 4
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
J S T C h i n a (J D r e a m I I I)