

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-200906

(P2017-200906A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(5) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 223/10 (2006.01)	C07D 223/10	4C034
B01J 29/85 (2006.01)	B01J 29/85	4G169
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	4H039

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2017-76432 (P2017-76432)
 (22) 出願日 平成29年4月7日 (2017.4.7)
 (62) 分割の表示 特願2014-538999 (P2014-538999) の分割
 原出願日 平成24年10月25日 (2012.10.25)
 (31) 優先権主張番号 61/628, 419
 (32) 優先日 平成23年10月28日 (2011.10.28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/658, 495
 (32) 優先日 平成24年10月23日 (2012.10.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500575824
 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
 Honeywell International Inc.
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・プレインズ, テイバー・ロード115
 115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950
 United States of America

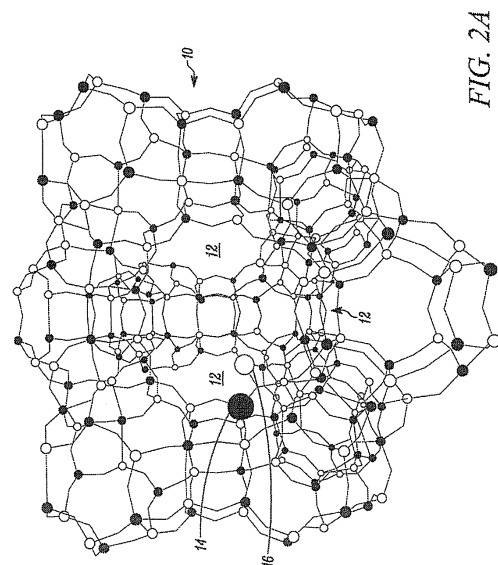
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラクタムを製造するためのオキシムの気相および液相触媒ベックマン転位

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 オキシムからラクタムを製造する方法の提供。
 【解決手段】 I Z A 骨格構造 F A U を有するシリコアルミノリン酸塩触媒の存在下ベックマン転位を行うことによってオキシムをラクタムへと変換するための気相反応又は液相反応を行う方法。オキシムの高い変換率及び所望のラクタムへの高い選択率が得られる方法。例えば、シクロヘキサノンオキシムから製造される - カプロラクタムへの高い変換率と選択率及びシクロドデカノンオキシムから製造される - ラウロラクタムへの高い変換率と選択率が挙げられる。

【選択図】 図 2 A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I Z A 骨格構造コード F A U を有するケイ素含有アルミノリン酸塩を含む触媒の存在下、液相でオキシムを反応させてラクタムを製造する工程を含むベックマン転位反応を行う方法。

【請求項 2】

該触媒が S A P O - 3 7 触媒である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該反応工程を：

式 $R^1 - CN$ で表される有機ニトリル；

式 $R^2 - Ar$ で表される芳香族溶媒；および

式 $R^3 - OH$ で表されるアルコール

(上記式中、

R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、または $C_3 \sim C_8$ - アラルキルであり；

Ar は芳香環であり、 R^2 は H、F、Cl、Br であり；かつ

R^3 は、H、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、または $C_3 \sim C_8$ - アラルキルである)

から成る群より選択される少なくとも 1 種の溶媒を含む溶媒の存在下で行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

該オキシムをシクロヘキサノンオキシムおよびシクロデカノンオキシムから選択し、該ラクタムを β -カプロラクタムおよび γ -ラウロラクタムから選択する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該反応工程が、該オキシムの変換率 90% ~ 100% および該ラクタムの選択率 70% ~ 100% を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

I Z A 骨格構造コード F A U を有するケイ素含有アルミノリン酸塩を含む触媒の存在下、気相でオキシムを反応させてラクタムを製造する工程を含むベックマン転位反応を行う方法であって；

該反応工程が、該オキシムの変換率と該ラクタムの選択率の組み合わせを、該オキシムの変換率が少なくとも 50% および該ラクタムの選択率が少なくとも 90% および

該オキシムの変換率が少なくとも 90% および該ラクタムの選択率が少なくとも 80% から成る群より選択することを更に含む方法。

【請求項 7】

該触媒が S A P O - 3 7 触媒である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

該反応工程を：

式 $R^1 - CN$ で表される有機ニトリル；

式 $R^2 - Ar$ で表される芳香族溶媒；および

式 $R^3 - OH$ で表されるアルコール

(上記式中、

R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、または $C_3 \sim C_8$ - アラルキルであり；

Ar は芳香環であり、 R^2 は H、F、Cl、Br であり；かつ

R^3 は、H、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、または $C_3 \sim C_8$ - アラルキルである)

から成る群より選択される少なくとも 1 種の溶媒を含む溶媒の存在下で行う請求項 6 に記

10

20

30

40

50

載の方法。

【請求項 9】

該オキシムを、シクロヘキサノンオキシムおよびシクロドデカノンオキシムから選択し、該ラクタムを - カプロラクタムおよび - ラウロラクタムから選択する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

I Z A 骨格構造コード F A U を有するケイ素含有アルミノリン酸塩骨格と該骨格の内部に配置され、該骨格中にリンを同形置換したケイ素を含む複数の離散したプレステッド酸部位とを含む触媒であって、

該触媒が S A P O - 37 型触媒であり、該酸部位の総数の少なくとも 10 % が弱酸部位であることを特徴とする触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

[0001]本出願は、2011年10月28日に提出された米国仮特許出願番号第61/628,419号の米国特許法第119条(e)項に基づく利益を主張するものであり、前記仮特許出願の開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

[0002]本発明は、ラクタム、例えばカプロラクタムを製造する方法に関する。詳しくは、本発明は、シリコアルミノリン酸塩 (silicoaluminophosphate = S A P O) 触媒を利用してカプロラクタムを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

[0003]ナイロンの製造で使用される、ラクタムを製造するための従来方法としては、酸触媒、例えば発煙硫酸の存在下で、オキシムをベックマン転位させることが挙げられる。図1には典型的な反応が示してある。図1Aに示すように、シクロヘキサノンオキシムを反応させて - カプロラクタムを生成する。次に、 - カプロラクタムを重合させてナイロン - 6 を生成する。図1Bに示すように、シクロドデカノンオキシムを反応させて - ラウロラクタムを生成する。次に、 - ラウロラクタムを重合させてナイロン - 12 を生成する。ナイロン - 6 およびナイロン - 12 は、製造業で広範囲に使用されている。

【0004】

[0004]図1Aの反応に関する1つの考え得る反応機構を、図1Cに示す。この機構は、一般的に、ヒドロキシル基をプロトン化し、ヒドロキシル基を除去しながらアルキル移動させて、ニトリリウム (nitirilium) イオンを作り、続いて、加水分解、互変異性化、および脱プロトン化によって、ラクタムを作る工程から成る。

【0005】

[0005]典型的には、ラクタムを作るためのオキシムのベックマン転位反応は、発煙硫酸のような酸を使用して行う。これらの反応は、オキシムの完全なまたはほぼ完全な変換率と、非常に高い所望のラクタムへの選択率を特徴とする。しかしながら、これらの反応も、硫酸アンモニウムを含む副生成物を生成する。硫酸アンモニウムは本来有用な生成物であるが、その生成を最少にすることが望ましい。

【0006】

[0006]シクロヘキサノンオキシムの気相および液相ベックマン転位は、公知であり、固体酸触媒を含む様々な天然および合成触媒を使用する。しかしながら、報告されている結果では、オキシムの変換率は低く、所望のラクタム生成物の選択率は低い。

【0007】

[0007]前記方法の改良が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

【0008】本開示は、シリコアルミノリン酸塩触媒を使用してベックマン転位を行うことで、オキシムからラクタムを製造する方法を提供する。これらの触媒は、オキシムをラクタムに変換するための気相または液相反応で使用される。オキシムの高い変換率および所望のラクタムへの高い選択率が、開示する方法を使用して得られる。例えば、シクロヘキサノンオキシムから製造される - カプロラクタムへの高い変換率と選択率およびシクロドデカノンオキシムから製造される - ラウロラクタムへの高い変換率と選択率が挙げられる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

【0009】1つの典型的な態様では、本発明は、ベックマン転位反応を行う方法を提供する。前記方法は、触媒の存在下、液相で、オキシムを反応させてラクタムを製造する工程を含み、前記触媒は、国際ゼオライト学会（IZA）骨格構造コードFAUを有するケイ素含有アルミノリン酸塩を含む。

10

【 0 0 1 0 】

【0010】別の典型的な態様では、本発明は、ベックマン転位反応を行う別の方法を提供する。前記方法は、触媒の存在下、気相で、オキシムを反応させてラクタムを製造する工程を含み、前記触媒はIZA骨格構造コードFAUを有するケイ素含有アルミノリン酸塩を含む；ただし、前記反応工程は、オキシムの変換率とラクタムの選択率の次の組み合わせが：少なくとも50%のオキシムの変換率と少なくとも90%のラクタムの選択率および少なくとも90%のオキシムの変換率と少なくとも80%のラクタムの選択率の組み合わせから成る群より選択されることを更に含む。

20

【 0 0 1 1 】

【0011】更に別の典型的な態様では、本発明は触媒を提供する。触媒は、IZA骨格構造コードFAUを有するケイ素含有アルミノリン酸塩骨格；および前記骨格の内部に配置された複数の離散したブレンステッド酸部位を含み、そして前記酸部位は、骨格中にリンを同形置換したケイ素を含む；ただし、前記触媒はSAPO-37型触媒であり、酸部位の総数の少なくとも10%は弱酸部位であるという特徴を有する。

【 0 0 1 2 】

【0012】更に別の典型的な態様では、ベックマン転位反応を行う方法を提供する。この方法は、触媒の存在下、液相または気相で、オキシムを反応させてラクタムを製造する工程を含み、前記触媒は、IZA骨格構造コードFAUを有するケイ素含有アルミノリン酸塩を含む。ただし、オキシムが気相である場合、前記反応工程は、オキシムの変換率とラクタムの選択率の組み合わせが：少なくとも50%のオキシムの変換率と少なくとも90%のラクタムの選択率および少なくとも90%のオキシムの変換率と少なくとも80%のラクタムの選択率の組み合わせから成る群より選択されることを更に含む。

30

【 0 0 1 3 】

【0013】本発明の上記の特徴と他の特徴、およびそれらを達成する方法は、添付の図面と共に本発明の態様に関する以下の説明を参照することにより、更に明らかになり、本発明それ自体も更によく理解することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図1A】【0014】シクロヘキサノンオキシムから - カプロラクタムへの反応を示す図である。

【図1B】【0015】シクロドデカノンオキシムから - ラウロラクタムへの反応を示す図である。

【図1C】【0016】シクロヘキサノンオキシムから - カプロラクタムへのベックマン転位反応に対応する反応の考え得る工程を示す図である。

【図2A】【0017】典型的なSAPO-37触媒の構造を示す図である。

【図2B】典型的なSAPO-37触媒の構造を示す図である。

50

- 【図 2 C】典型的な S A P O - 3 7 触媒の構造を示す図である。
- 【図 2 D】典型的な S A P O - 3 7 触媒の構造を示す図である。
- 【図 2 E】典型的な S A P O - 3 7 触媒の構造を示す図である。
- 【図 2 F】典型的な S A P O - 3 7 触媒の構造を示す図である。
- 【図 2 G】典型的な S A P O - 3 7 触媒の構造を示す図である。
- 【図 3 A】[0018]ケイ素、アルミニウム、およびリンのモル分率に関して、シリコアルミノリン酸塩の 1 つの態様の組成パラメータを示す三成分図である。
- 【図 3 B】[0019]ケイ素、アルミニウム、およびリンのモル分率に関して、シリコアルミノリン酸塩の更なる態様の組成パラメータを示す三成分図である。
- 【図 4 A】[0020]実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の ^{29}Si 固体状態 N M R 分析の結果を示す図である。 10
- 【図 4 B】実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の ^{29}Si 固体状態 N M R 分析の結果を示す図である。
- 【図 4 C】実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の ^{29}Si 固体状態 N M R 分析の結果を示す図である。
- 【図 5】[0021]実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の NH_3 - 昇温脱着分析の結果を示す図である。
- 【図 6】[0022]実施例 2 に対応する、S A P O 触媒の X 線回折分析の結果を示す図である。
- 【図 7】[0023]実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の B E T 比表面積分析の結果を示す図である。 20
- 【図 8 A】[0024]実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の S E M 画像である。
- 【図 8 B】実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の S E M 画像である。
- 【図 8 C】実施例 2 に対応する、S A P O - 3 7 触媒の S E M 画像である。
- 【図 9】[0025]実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。
- 【図 10】実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。 30
- 【図 11】実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。
- 【図 12】実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。
- 【図 13】実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。
- 【図 14】実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。 40
- 【図 15】実施例 3 に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。
- 【図 16】[0026]実施例 4 に対応する、様々な触媒による、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。
- 【図 17】実施例 4 に対応する、様々な触媒による、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。 50

【図18】実施例4に対応する、様々な触媒による、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。

【図19】実施例4に対応する、様々な触媒による、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。

【図20】実施例4に対応する、様々な触媒による、 ϵ -カプロラクタムへのシクロヘキサノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。

【図21】[0027]実施例5に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -ラウロラクタムへのシクロドデカノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。

【図22】実施例5に対応する、様々な触媒を使用する、 ϵ -ラウロラクタムへのシクロドデカノンオキシムの液相ベックマン転位反応の変換率および選択率の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

[0028]本開示は、環状オキシム化合物からラクタムを生成する方法に関する。図1に典型的な反応を示す。図1Aに示すように、シクロヘキサノンオキシムを反応させて ϵ -カプロラクタムを生成し、次に重合させてナイロン-6を生成することができる。図1Bに示すように、シクロドデカノンオキシムを反応させて ϵ -ラウロラクタムを生成し、次に重合させてナイロン-12を生成することができる。他の典型的な態様では、 ϵ -カプロラクタムおよび ϵ -ラウロラクタム以外のさらなるラクタムを、対応するオキシムから本方法によって製造する。また、本方法は、他のベックマン転位反応を行う場合にも有用である。

【0016】

[0029]本開示による方法は、触媒の存在下で、ベックマン転位反応するオキシム反応物を含む。典型的な触媒としては、微細孔質(microporous)および中孔質(mesoporous)の天然および合成分子篩、ゼオライト、アルミノリン酸塩(SAPO)材料、そしてシリコアルミノリン酸塩(SAPO)材料が挙げられる。

【0017】

[0030]シリコアルミノリン酸塩(SAPO)触媒は、触媒として有用な公知の合成分子篩である。特定のSAPO触媒を調製する典型的な方法は、Lokらによる米国特許第4,440,871号と、N. Jappar, Y. Tanaka, S. Nakata and T. Tatsumi, "Synthesis and Characterization of a New Titanium Silicoaluminophosphate (新規シリコアルミノリン酸チタンの合成と分析): TAPSO-37," Microporous and Mesoporous Materials (微細孔質および中孔質材料), Vol. 23, Issues 3-4, August 1998, pp. 169-178で開示されており、それぞれの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0018】

[0031]1つのSAPO触媒、すなわちSAPO-37の典型的な構造は、図2A~2Gに示してある。図2Aに示してある分子篩、例えばSAPO-37触媒は、幾何学的形状の三次元骨格を有する結晶構造である。分子篩の骨格としては、分子篩の種類に応じて、籠(ケージ)、空洞、溝(チャンネル)、および細孔が挙げられる。分子篩の表面もしくは内部または両方に存在する酸部位によって、分子篩は酸触媒として作用する能力を有する。

【0019】

[0032]図2A~2Gに示す典型的なSAPO-37構造において、触媒の部分10は、ホージャサイト型構造を有するケイ素含有アルミノリン酸塩の幾何学的形状を含む。この幾何学的形状は、触媒の内部空洞を接続している複数の孔12を含む。図2A~2Gは、更に、酸部位が、触媒の内部空洞にケイ素原子14を含んでいることも示す。酸部位は、更に水素原子すなわちプロトン16を含み、それはベックマン転位反応を触媒する際に使用される。ケイ素原子14およびプロトン16は、図2A~2Gでは、識別のために拡大されている。図2A~2Fは、触媒10によって形成される1つの内部空洞の様々な透視

10

20

30

40

50

図を示す。図 2 G は、触媒 10 によって形成されるケージの内部にケイ素原子 14 およびプロトン 16 を含む酸部位の拡大図を示す。

【 0 0 2 0 】

[0033] 図 2 G に最も良く示されているように、ケイ素原子 14 は、4 個の酸素原子 18 A、18 B、18 C、および 18 D に対して図のように結合されていて、触媒の骨格中でケイ素原子がリン原子を同形置換したことを示す。このような同形置換は I I 型置換と呼ばれている。典型的な実施態様では、触媒は、酸部位を形成する複数のこれらの同形置換ケイ素原子を含み、その結果、酸部位は、離散していて且つ互いに十分に独立している。この典型的な配置により、各酸部位は、十分に独立した単独部位のブレンステッド酸として機能することができる。I I 型同形置換酸部位をより高い分率で有する触媒の典型例は、より高い分率の弱いブレンステッド酸部位である。ケイ素添加量が多い触媒は、強い酸部位の分率が大きくなるが、それは、隣接するアルミニウム原子およびリン原子が 2 個のケイ素原子で I I I 型置換されることによるものである。I I I 型置換は、結果として利用可能な弱いブレンステッド酸部位を減少させる。

10

【 0 0 2 1 】

[0034] プロトン 16 は、酸素原子 18 A の 1 つに図のように結合している。プロトン 16 は、ベックマン転位などの空洞内の反応を触媒する酸部位によって除かれる。

[0035] 典型的には、触媒は、ホージャサイト型の構造を有するケイ素含有アルミノリン酸塩である。典型的な実施態様では、触媒は、Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed., Christian Baerlocher, Lynne B. McCusker and David H. Olson, Elsevier, Amsterdam (2007) に記載されている、国際ゼオライト学会 (I Z A) 骨格構造コード F A U を有するケイ素含有アルミノリン酸塩触媒またはシリコアルミノリン酸塩触媒であり、前記文献の開示は、参照により本明細書に組み込まれる。更に詳しくは、前記触媒は、6, 6 (ダブル - 6) 二次ビルディングユニットによって一緒に連結されたソーダライトケージから構成されている。次に、これらのソーダライトケージ 12 個を使用して、細孔開口が 7.4 およびスーパーケージの内径が約 12 ~ 14 であるスーパーケージ構造を作る。触媒は、更に、骨格の内部に配置された複数の離散したブレンステッド酸部位も含み、前記酸部位は、骨格中にリンを同形置換したケイ素を含む。

20

【 0 0 2 2 】

[0036] 典型的な実施態様では、触媒は、微細孔質結晶性骨格構造を有するシリコアルミノリン酸塩であり、無水物ベースの合成したときのままの形態での必須の化学組成の経験式は：

30

$m R : (S i _ x A l _ y P _ z) O _ 2$ である。

【 0 0 2 3 】

[0037] 上記式中：

[0038] R は、結晶内細孔系内に存在する少なくとも 1 つの有機構造規制剤を表す；

[0039] m は、0.02 ~ 0.3 の値を有する；

[0040] x、y、および z は、それぞれ、酸化物部分に存在するケイ素、アルミニウム、およびリンのモル分率を表す；

[0041] 1 つの態様では、x、y、および z の値は、表 1 の下記値を表す図 3 A の三成分図の点 A、B、C、D、および E によって取り囲まれている組成領域内にある；

40

【 0 0 2 4 】

【表 1】

表 1 : 図 3 A に対応するモル分率

ポイント	モル分率		
	x	y	z
A	0.01	0.47	0.52
B	0.94	0.01	0.05
C	0.98	0.01	0.01
D	0.39	0.60	0.01
E	0.01	0.60	0.39

10

20

【 0 0 2 5 】

[0042]別の態様では、 x 、 y 、および z の値は、表 2 の下記値を表す図 3 B の三成分図の点 a、b、c、d、および e によって取り囲まれている組成領域内にある；

【 0 0 2 6 】

【表 2】

表 2 : 図 3 B に対応するモル分率

ポイント	モル分率		
	x	y	z
a	0.02	0.49	0.49
b	0.25	0.37	0.38
c	0.25	0.48	0.27
d	0.13	0.60	0.27
e	0.02	0.60	0.38

10

20

【 0 0 2 7 】

[0043]前記シリコアルミノリン酸塩は、以下の表 3 に記載してある少なくとも d 間隔を含む固有 X 線粉末回折図を有する。

【 0 0 2 8 】

【表 3】

表 3 : X線粉末回折図 d 間隔

2θ	d	相対強度
6.1-6.3	14.49-14.03	vs
15.5-15.7	5.72-5.64	w-m
18.5-18.8	4.80-4.72	w-m
23.5-23.7	3.79-3.75	w-m
26.9-27.1	3.31-3.29	w-m

10

20

【0029】

[0044] S A P O - 37 触媒を調製するための1つの典型的な手順は、以下の通りである。最初に、アルミニウム源、例えば酸化アルミニウムを、リン源、例えば85%リン酸に、ゆっくり加える。水酸化テトラメチルアンモニウム五水和物 (T M A O H) を水酸化テトラプロピルアンモニウム (T P A O H) に溶かし、それにヒュームドシリカをゆっくり加えることによって、構造規制溶液を調製する。次に、その溶液を、アルミニウム/リン混合物に、激しく攪拌しながら滴下して加える。得られたゲルを加熱して所望の構造を合成する。得られた生成物は、典型的には、遠心分離し、濾過し、洗浄することによって、単離する。次に、その生成物を、不活性雰囲気中に貯蔵する前に、乾燥させ、焼成する。

30

【0030】

[0045] シリコンおよびアルミニウムの相対添加量を調整して、触媒の表面および内部に酸部位の適当な量と分布を提供することができる。酸部位の量および分布を調整する典型的な手順は、ゲルを作る際に提供されるケイ素のリンに対する比を調整する工程を含む。典型的な態様では、S i : P のゲル比は、約 0 . 1 : 1 ~ 約 0 . 8 : 1 である。更に特定の態様では、S i : P のゲル比は、約 0 . 1 1 : 1 ~ 約 0 . 6 3 : 1 である。更に他の態様では、S i : P のゲル比は、小さい場合は 0 . 1 : 1、0 . 1 1 : 1、0 . 1 6 : 1、0 . 1 7 : 1、0 . 2 1 : 1、0 . 2 2 : 1 程度であるか、または大きい場合は 0 . 4 2 : 1、0 . 6 3 : 1、0 . 7 5 : 1、0 . 8 : 1 程度であるか、または前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲である。

40

【0031】

[0046] 形成された触媒のケイ素の重量%を測定することもできる。ケイ素の重量%を測定する典型的な方法は、誘導結合プラズマによる方法である。典型的には、ケイ素は、触媒の総重量の約1重量%~約10重量%である。更に特定の態様では、ケイ素は、触媒の総重量の約2重量%~約9.1重量%である。なお更に他の態様では、ケイ素は、触媒の総重量を基準として、1重量%、1.5重量%、2重量%、2.1重量%、2.5重量%~6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、9.1重量%、10重量%であるか、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の重量%を含む。

【0032】

50

[0047]オキシムは、例えば図1Aおよび図1Bに示してある実施例のように、触媒との接触によって、ラクタムへと変換される。本開示は、様々なアルデヒドおよびケトンから生成されるあらゆるオキシムに対して一般的に応用可能であると考えられる。オキシムとしては、例えば、シクロヘキサノンオキシム、シクロドデカノンオキシム、4-ヒドロキシアセトフェノンオキシム、および、アセトフェノン、ブチルアルデヒド、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、ベンズアルデヒドから作られるオキシムが挙げられるが、それらに限定されない。

【0033】

[0048]典型的な態様では、その反応は、溶媒の存在下で行われる。溶媒中で行われる反応に関する実施例を提供するが、本開示は、溶媒の不存在下で行われるベックマン転位反応にも適用可能であると考えられる。溶媒の不存在下で実行される反応では、その生成物は、反応によって生成される発熱を吸収するために使用される。これらの態様では、反応によって生成されるエネルギーを吸収するために、反応域において、オキシムに対してラクタムを大きな比で維持する。

10

【0034】

[0049]典型的な溶媒としては、下式で表される有機ニトリルが挙げられる：

$R^1 - CN$ [0050]上記式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル； C_6 芳香環を含む $C_3 \sim C_8$ -アラルキルを表す。典型的なニトリルとしては、アセトニトリル、ベンゾニトリルおよび前記のいずれかの混合物が挙げられる。

20

【0035】

[0051]他の典型的な溶媒としては、下式で表される芳香族化合物が挙げられる：



[0052]上記式中、 Ar は芳香環であり、 R^2 はH、F、Cl、またはBrを表す。典型的な芳香族溶媒としては、ベンゼンおよびクロロベンゼンが挙げられる。

【0036】

[0053]更に他の典型的な溶媒としては、下式で表される水およびアルコールが挙げられる：



[0054]上記式中、 R^3 は、水素、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル； $C_3 \sim C_8$ -アリーラルキルを表す。典型的なアルコールとしては、8個以下の炭素原子を有するアルコール、例えばメタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、イソブチルアルコール、 t -ブタノール、 n -アミルアルコール、 n -ヘキサノール、フェノール、および前記のいずれかの混合物が挙げられる。

30

【0037】

[0055]典型的な態様では、溶媒は、触媒と接触させる前に、徹底的に乾燥させる。本明細書で使用する場合、徹底的に乾燥とは、水が100ppm以下になるまで乾燥させることを意味していると解する。乾燥の典型的な方法は、分子篩、例えば活性4A分子篩を使用して水を吸着させる工程を含む。本明細書で使用する場合、水の非存在下で実行される反応とは、反応物重量の0.01重量%未満で水を含む反応を意味している。

40

【0038】

[0056]反応は、液相反応または気相反応として行う。本明細書で使用する場合、液相反応とは、ラクタムを作るために反応させる際に、オキシムの実質的にすべてが液相である反応を意味している。本明細書で使用する場合、気相反応とは、ラクタムを作るために反応させる際に、オキシムの実質的にすべてが気相または蒸気相である反応を意味している。

【0039】

[0057]気相反応として行うときには、反応は、典型的には、350 未満の温度で行う。更に特定の態様では、反応は、約130 ~ 約300 の温度で行う。更に他の態様で

50

は、反応は、約 90、100、110、120、130 程度の低い温度で、または、約 140、150、170、180、190、200、210、220、230、240、250、275、300、325、350 程度の高い温度で、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の温度で行うことができる。

【0040】

[0058] 気相反応として行うときには、反応は、典型的には、約 0.1 パール～約 1 パールの圧力で行う。更に詳しくは、気相反応として行われる反応の典型的な態様では、圧力は、0.01 パール、0.02 パール、0.05 パール、0.1 パール程度の低い圧力であってもよく、0.5 パール、1 パール程度の高い圧力であってもよく、または、前記値の任意のペア間によって限定される範囲内の圧力であってもよい。

10

【0041】

[0059] 液相反応として実行するときには、反応は、典型的には、250 未満の温度で行う。更に特定の態様では、反応は約 130～約 190 の温度で行う。更に他の態様では、反応は、約 90、100、110、120、130 程度の低い温度で、または、約 140、150、170、180、190、200、210、220、230、240、250 程度の高い温度で、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の温度で行うことができる。

【0042】

[0060] 液相反応として行うときには、反応は典型的には約 1 パール～約 5 パールの圧力で行う。更に詳しくは、いくつかの典型的な態様では、圧力は、0.5 パール、1 パール程度の低い圧力で、1 パール、2 パール、5 パール、10 パール、15 パール、20 パール、25 パール、30 パール、35 パール程度の高い圧力で、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の圧力で行うことができる。液相反応として行われる反応のいくつかの典型的な態様では、溶媒は、典型的には反応温度で気体であるが、高い圧力で反応を行うことによって、液相に維持される。

20

【0043】

[0061] 液相反応として行うときには、反応は、典型的には、溶媒の臨界点未満の温度と圧力で行い、その場合、圧力は、1 パール程度の低い圧力で、2 パール、5 パール、10 パール、15 パール、20 パール、25 パール、30 パール、35 パール程度の高い圧力で、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の圧力であってもよい。

30

【0044】

[0062] 反応の効率は、オキシムの変換率、所望の生成物の選択率、または収率によって表すことができる。変換率は、反応によって消費されるオキシム反応物の量の指標である。変換率は高いほど望ましい。変換率は、以下のようにして算出される：
変換率(%) = 100% × (製造されたオキシムのモル数 / 供給されたオキシムのモル数)

[0063] 選択率は、すべての反応生成物を基準とした、製造される所望の生成物の量の指標である。選択率は高いほど望ましい。低い選択率は、所望のラクタム以外の生成物を生成するのに使用されている反応物の割合が高いことを示す。選択率は、以下のようにして算出する：

40

選択率(%) = 100% × 製造された所望のラクタムのモル数 / 製造された生成物の総モル数

[0064] 収率は、選択率と変換率を組み合わせた指標である。収率は、投入されるオキシムのどのくらいの量が所望のラクタムを形成するのに反応するかを示す。収率は、以下のようにして算出する：

収率(%) = 選択率(%) × 変換率(%) / 100%

[0065] 本開示による方法は、変換率と選択率が高い。

【0045】

50

[0066]典型的な態様では、変換率は50%以上である。更に特定の態様では、変換率は、約50%～約100%である。例えば、変換率は、約50%、60%、70%、75%程度の低い変換率であるかもしれず、または、約80%、85%、90%、95%、97.5%、99%、99.5%、ほぼ100%、もしくは100%の高い変換率であるかもしれず、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の変換率であり得る。

【0046】

[0067]典型的な態様では、選択率は、50%以上である。更に特定の態様では、変換率は、約50%、55%、60%、65%程度の低い変換率であるか、または、約70%、75%、80%、85%、90%、95%、97.5%、99%、99.5%、ほぼ100%程度の高い変換率であり、または、前記値の任意のペア間によって限定されるあらゆる範囲内の変換率であり得る。

10

【0047】

[0068]典型的な態様では、シクロヘキサノンオキシムの γ -カプロラクタムへの変換率は約90%～約100%であり、選択率は約80%～約100%である。更に典型的な態様では、変換率は約95%～約100%であり、選択率は約90%～約98%である。なお更に典型的な態様では、変換率は約98%～約100%であり、選択率は約95%～約98%である。

【0048】

[0069]典型的な態様では、シクロドデカノンオキシムの γ -ラウロラクタムへの変換率は約90%～約100%であり、選択率は約80%～約100%である。更に特定の態様では、変換率は約95%～約100%であり、選択率は約98%～約99%である。

20

【実施例】

【0049】

実施例1 - SAPO-37触媒の調製

[0070]酸化アルミニウムの擬ペーサイト相を、リン酸(85重量%)希釈溶液にゆっくりと加え、7時間攪拌した。水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH)に溶かした水酸化テトラメチルアンモニウム五水和物(TMAOH)の第二の溶液(40重量%)を調製し、それにヒュームドシリカをゆっくり加えた。それを2時間攪拌し、次に、攪拌したアルミニウム/リンゲルに滴下して加えた。4つの異なるSiO₂添加量を有するSAPO-37触媒を調製した。触媒は、調製する際に使用したSiO₂のH₃PO₄に対する比に基づいて分類した。下記の表4に様々な試料のゲル添加量を示す。

30

【0050】

【表4】

表4：SAPO-37材料に関するゲル添加量

試料	ゲル組成
SAPO-37 (0.11)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH: 0.025TMAOH: 0.11SiO ₂
SAPO-37 (0.21)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH: 0.025TMAOH: 0.21SiO ₂
SAPO-37 (0.42)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH: 0.025TMAOH: 0.42SiO ₂
SAPO-37 (0.63)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH: 0.025TMAOH: 0.63SiO ₂

40

【0051】

[0071]その混合物を68時間攪拌し、次にオートクレーブへ移した。その溶液を、自己発生圧力下、24時間、200℃で加熱した。除去する際には、ゲルを遠心分離し、濾過

50

し、洗浄した。次に、その材料を室温で一晩乾燥させた。次に、その白色固体を、550で16時間焼成し、不活性雰囲気中に保持した。

【0052】

実施例2 - 触媒の分析

^{29}Si 固体 NMR

[0072]すべてのNMR測定は、4mmマジック角回転(MAS)二重共鳴プローブを有するChemagnetics社製Infinity 400分光装置で行った。試料を、薄壁酸化ジルコニウムローター中に入れ、圧縮窒素を使用して8kHzで回転させて、空気中での試料劣化を防止した。 ^{27}Al -NMR:すべての実験は、直接取得で行った。 ^{31}P -NMRデータは、直接取得(スキャンとスキャンの間は120秒遅延)および干渉偏波によって得た。すべての1D実験に関する ^{29}Si -NMRデータは、取得中にSPINAL64デカップリングと共にランプ干渉偏波を使用して得た。二次元実験は、5msの混合時間と共にプロトン駆動スピン拡散(PDSD)を使用して行った。

10

【0053】

[0073]NMR測定の結果は図4で見ることができる。図4Aは、SAPO-37(0.21)の二次元MAS- ^{29}Si -NMRの結果を示す。図4Bは、SAPO-37(0.63)の二次元MAS- ^{29}Si -NMRの結果を示す。図4Cは、異なるゲル比率のSAPO-37系のMAS- ^{29}Si -NMRの結果を示す。図4Cは、-93ppmにおける分離した $\text{Si}(\text{OAl})_4$ 部位の存在および-98ppmにおける $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ 部位の存在を示す。

20

【0054】

[0074]図4A~4Cは、ケイ素が、より高い添加量でクラスター形成し始めていることを示す。図4Aは、2つの部位のクラスターに対応する-103ppmにおけるピークおよび3つの部位のクラスターに対応する-108ppmにおけるピークが低いか全くないことを示す。図4Bおよび図4Cに示すように、ケイ素の添加レベルが高くなると、ケイ素は、クラスターを形成し、-103ppm、 $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ と-108ppm、 $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ でピークを形成する。図3Aおよび図3Cに示すSAPO-37(0.21)のようにケイ素の添加量が少なくなると、-98ppmでのピークが低下するが、それは、多重部位のクラスターと比較して、弱いブレンステッド酸性度を有する分離された単独部位が更に優勢となったことを示す。

30

【0055】

NH_3 - 昇温脱着法(TPD)

[0075]酸部位の量および強度は、アンモニアの昇温脱着法(TPD)を使用して調べた。合成したままの材料を、He中20% O_2 混合物中で前処理し、550まで10/分で加熱し、550で2時間保持した。脱着は、600まで10/分で、40分間行った。

【0056】

[0076]この実験では、アンモニアは、触媒の表面に吸着され、酸部位に結合し、画定されたピークを与える。このピーク領域は、系におけるアンモニアの量に対応している。次に、系を加熱し、その温度によってアンモニアを脱着させる。酸部位が強いほど、アンモニアを脱着させるのに要する温度は高くなる。

40

【0057】

[0077] NH_3 -TPDによって得られるSAPO-37(0.21)およびSAPO-37(0.42)に関する全酸性度(total acidity value)は、実験誤差の範囲内であった。図5に示されているように、脱着された NH_3 を総mmol/gで測定した場合、酸部位の総数は、SAPO-37(0.21)およびSAPO-37(0.42)が、同程度の量の酸部位を有することを示して、SAPO-37(0.63)に関しては、SAPO-37(0.21)またはSAPO-37(0.42)に比べて、酸部位ははるかに少なかった。温度域を分析すると、存在する酸部位の比強度が明らかになり、酸部位が強くなるほど、脱着のためにはより高い温度を要する。図5に示されているように、温

50

度が低いと値が大きくなることから分かるように、添加材料が少ないSAPO-37(0.21)およびSAPO-37(0.42)は、より弱い酸部位を有していたが、ケイ素添加量が増加すると、弱い酸部位は減少し、強い酸部位が増加する。これらの結果は、図4A～図4CのNMRデータによって示されるケイ素クラスター形成の結果と一致している。

【0058】

FT-IR、COプローブ

[0078]酸部位の数および強度は、一酸化炭素(CO)プローブから得られるFT-IRスペクトルを使用して更に調査した。各試験触媒の試料を粉碎し、圧縮して自立ペレットにした。次に、そのペレットを、20%O₂/80%N₂を含む流動ガス中で10 /分
10
で550 まで加熱し、1時間保持した。次に、ガス流をヘリウムに切り替え、更に1時間保持した。試料を30 まで冷却し、スペクトルを記録した。0.02ccのCOを9回試料に加え、次いで、最後に0.2ccを1回加えた。各注入の後、系を3分間平衡させてから、スペクトルを記録した。冷却MCT検出器を使用して128回のスキャンを行うNicolet Nexus社製870 IR分光計によって、すべてのスペクトルを記録した。すべてのスペクトルを、Thermo Scientific社から市販されているGRAMS/AI 9ソフトウェアを使用して処理した。

【0059】

[0079]FT-IR、COプローブ試験の結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

20

表5：FT-IR、COプローブ結果

系	CO領域/任意単位	ピークシフト/cm ⁻¹
SAPO-37(0.21)	0.854	305
SAPO-37(0.42)	0.856	311
SAPO-37(0.63)	0.582	321

30

【0061】

[0080]表5は、CO領域/任意単位(au)によって示される全酸性度がSAPO-37(0.21)～SAPO-37(0.42) > SAPO-37(0.63)であることを示す。

【0062】

[0081]ピークシフトは、酸強度に対する知見を示しており、より高いシフトは、より強い酸部位に対応している。表5は、酸強度に関してSAPO-37(0.63) > SAPO-37(0.42) > SAPO-37(0.21)であることを示す。

40

【0063】

[0082]NH₃-TPDおよびFT-IR-COプローブデータは双方共に、SAPO-37(0.21)がSAPO-37(0.42)と同量の酸部位を有し、SAPO-37(0.63)は、SAPO-37(0.21)またはSAPO-37(0.42)のいずれかに比べて、酸部位が少ないことを示す。同様に、NH₃-TPDおよびFT-IR-COプローブのデータも双方共に、SAPO-37(0.63)が最も強い酸部位を有し、SAPO-37(0.21)が最も弱い酸部位を有することを示す。NH₃-TPDは、SAPO-37(0.21)およびSAPO-37(0.42)は、SAPO-37(0.63)に比べて、より弱い酸部位を有するが(200～300 および300～400 で脱着)、SAPO-37(0.63)は、SAPO-37(0.21)またはSA

50

PO-37(0.42)に比べて、より強い酸部位(400~500)を有する、ことを示した。

【0064】

FT-IR、コリジンプローブ

[0083]酸部位の数および強度を、コリジンプローブから得られるFT-IRスペクトルを使用して、更に検討した。試料は、粉碎し、圧縮して自立ペレットにした。次に、そのペレットを、流動20%O₂/N₂中で10 /分で550 まで加熱し、2時間保持した。試料を30 まで冷却し、スペクトルを記録した。コリジンを、1時間、150 で吸着させた。次に、コリジンを、150/300/450 で、それぞれ1時間の工程で脱着させた。冷却MCT検出器を使用して128のスキャンを行うNicolet Nexus社製870 IR分光計によって、すべてのスペクトルを記録した。すべてのスペクトルを、Thermo Scientific社から市販されているGRAMS/AI 9ソフトウェアを使用して処理した。

10

【0065】

[0084]この実験では、コリジンは、触媒の表面に吸着され、酸部位に結合し、規定されたピークを与える。このピーク領域は、系におけるコリジンの量に対応している。次に、系を加熱し、コリジンをその温度で脱着させる。酸部位が強いほど、コリジンを脱着させるのに要する温度は高くなる。弱い酸部位はコリジンが150 ~300 で脱着することを特徴とし、中程度の酸部位はコリジンが300 ~450 で脱着することを特徴とし、そして強い酸部位は、450 において、吸着されたコリジンを依然として有することを特徴とする。

20

【0066】

[0085]FT-IR、コリジンプローブ試験の結果を表6に示す。

【0067】

【表6】

表6：FT-IR、コリジンプローブ結果

系	弱い酸部位	中程度の酸部位	強い酸部位	酸部位の総量
SAPO-37(0.21)	0.913	2.845	1.609	5.367
SAPO-37(0.42)	0.389	2.722	1.593	4.704
SAPO-37(0.63)	0.382	2.420	1.501	4.303

30

【0068】

[0086]表6は、酸部位の総数によって測定された全酸性度がSAPO-37(0.63) > SAPO-37(0.42) > SAPO-37(0.21)であることを示す。

[0087]酸部位の強度について、弱い酸部位および中程度の酸部位の双方共に、SAPO-37(0.63)に比べて、SAPO-37(0.21)ではより高い数値を示した。SAPO-37(0.21)に関する弱い酸部位の数の多さは、総酸部位5.367中0.913であり、総量の15%超を占めている。これは、4.704中0.389、すなわち総量の8.3%を有するSAPO-37(0.42)および4.303中0.382、すなわち総量の8.9%を有するSAPO-37(0.63)に比べてはるかに高く、分散していて且つ単独部位性であるブレンステッド酸部位の割合が大きいことを示す。SAPO-37(0.42)の弱い酸部位の強度とSAPO-37(0.63)の強い酸部位の強度は、他の酸性調査と完全に合致しないが、中程度の酸部位のデータは、SAPO-37(0.21)およびSAPO-37(0.42)に関してはほぼ等しい。

40

【0069】

[0088]弱いブレンステッド酸部位の分率がより大きいのは、触媒骨格におけるリンが、

50

より大きな割合でケイ素によって I I 型同形イオン置換されていることによるものである。触媒のケイ素添加量が増えると、I I I 型置換に起因する強い酸部位の割合が増大し、その結果として、弱いブレンステッド酸部位の割合が低下する。

【0070】

密度汎関数理論 (D F T) による構造分析

[0089]CRYSTAL09パッケージを使用して、S A P O - 37 単位格子を最適化して、結晶系の第一原理計算を行った。R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson, Z. Kristallogr. 220, 571 (2005). S A P O - 37 単位格子は、式 $H_1 Si_1 Al_{9.6} P_{9.5} O_{3.84}$ を有する 577 個の原子を含んでいた。これはケイ素の 1 mol % 添加量に相当する。酸部位と相互作用できるように存在させた NH_3 によって単位格子をモデル化した ($H_4 N_1 Si_1 Al_{9.6} P_{9.5} O_{3.84}$)。以下の方程式を使用して、 NH_3 と S A P O - 37 との結合エネルギーは、 $117 kJ / mol^{-1}$ であると推定した：

$$E_{\text{結合}} = E(SAPO-37 + NH_3) - E(SAPO-37) - E(NH_3)$$

[0090]上記の計算は、酸性度の指標として使用することができる。結果は、これらの計算から予期される範囲内にある。

【0071】

粉末 X 線回折および比表面積

[0091]粉末 X 線回折図は、Siemens社製 D5000回折計 ($\lambda = 1.54056$ オングストローム)、Cu K α 1 線照射) を使用して得た。更に、触媒 S A P O - 5 (A F I) の X 線回折図も得た。添加量のより多い 3 つの試料は、純相であることが分かったが、S A P O - 37 (0 . 1 1) は著しい A F I 不純物相を示した。S A P O - 37 (0 . 1 1) は、1 1 1 および 3 3 1 の両方で F A U 型骨格に対応するピークを示し、また、1 0 0 および 2 0 0 で I Z A - A F I 型骨格に対応するピークを示した。粉末 X 線回折の結果を図 6 に示す。

【0072】

[0092]触媒の総表面積を調べる比表面積測定は、Gemini 2375表面積分析器を使用して行い、フローガス調製を用いて調製した。比表面積測定の結果と、推定されるケイ素含量 (重量%単位) を図 7 に示す。単位格子の測定では、測定された 3 つの S A P O - 37 触媒は、同様な単位格子サイズを示したが、 SiO_2 の添加量が多いと、単位格子がわずかに大きくなるのは、分子篩骨格中でケイ素置換が増加していることの更なる証拠である。

【0073】

[0093] X R D および B E T は、この系に関しては典型的な結果だった。

誘導結合プラズマ (I C P)

[0094] I C P 測定を行って、調製された各触媒中のケイ素の実際の重量%を定量した。Perkin-Elmer社製Optimum3000DVを使用して I C P の結果を得た。焼成試料を調製し、脱イオン水 10 mL と、Fisher Scientific社から市販されている A C S の最新規格を超える特性を備えている認証硫酸 (ACS Plus Certified sulfuric acid) 10 mL 中で完全に溶解した。基準濃度の溶液を校正に使用した。

【0074】

[0095]実施例 1 で生成したゲルに関する、I C P の結果と、ケイ素のリンに対する添加量の割合を下記の表 7 に示す：

【0075】

10

20

30

40

【表 7】

表 7 : ICP 結果

系	合成ゲルから得られた Si/Pゲル比	ICP 測定から得られた Si/wt%
SAPO-5(AFI)	0.21	1.33
SAPO-34(CHA)	0.23	0.73
SAPO-BER	0.21	0.73
SAPO-37(0.21)	0.21	2
SAPO-37(0.63)	0.63	9.1

10

【0076】

[0096] SAPO-37(0.63) および SAPO-37(0.21) を生成するために使用したゲルにおけるケイ素対リンの割合は 0.63 : 0.21 または 3 : 1 であった。SAPO-37(0.63) のケイ素重量% は、SAPO-37(0.21) のケイ素重量% に比べて高かった。SAPO-37(0.63) と SAPO-37(0.21) のケイ素重量% の割合は 9.1 : 2 または 4.55 : 1 であった。これは、ゲル添加比 3 : 1 に比べて高かった。

20

【0077】

走査型電子顕微鏡像

[0097] 触媒の走査型電子顕微鏡像は、0.3 ~ 30 kV の加速電圧を有する JOEL-JSM5910 顕微鏡を使用して得た。試料は、金コーティングによって調製した。SEM により、3 つの系すべてが、長さが約 1 μm の規則的な八面体結晶から成ることが分かった。SAPO-37(0.21) の SEM 像を図 8A に、SAPO-37(0.42) の SEM 像を図 8B に、そして SAPO-37(0.63) の SEM 像を図 8C に提示する。

30

【0078】

実施例 3 - 気相触媒反応触媒の調製

[0098] 気相実施例で使用される触媒に関するゲル添加量を表 8 に示す。

【0079】

【表 8】

表 8 : SAPO材料へのゲル添加

試料	ゲル組成
SAPO-5	2.0 H ₃ PO ₄ : 1.0 Al ₂ O ₃ : 0.4 SiO ₂ : 2.0 トリエオチルアミン : 50.0 H ₂ O
HSAPO-37 (0.42)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH : 0.025TMAOH : 0.42SiO ₂
MSAPO-37 (0.22)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.69Al ₂ O ₃ : 2.40 TPAOH : 0.026TMAOH : 0.22SiO ₂ : 6.96 H ₂ O
LSAPO-37 (0.17)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.68Al ₂ O ₃ : 2.40 TPAOH : 0.026TMAOH : 0.17SiO ₂ : 7.12 H ₂ O
SAPO-11	2.0 H ₃ PO ₄ : 1.0 Al ₂ O ₃ : 0.4 SiO ₂ ; 2.0 Pr ₂ NH : 50.0 H ₂ O
SAPO-41	2.0 H ₃ PO ₄ : 1.0 Al ₂ O ₃ : 0.4 SiO ₂ ; 2.0 Pr ₂ NH : 50.0 H ₂ O

10

20

【 0 0 8 0 】

[0099] SAPO-37 触媒は実施例 1 のようにして作製した。

[0100] テフロン (登録商標) ビーカー中で 4.7 g の H₃PO₄ (H₂O 中 85%) を 10 mL の H₂O で希釈し、均一になるまで攪拌 (5 分) して SAPO-5 を調製した。その酸に 4.3 g の Al(OH)₃ をゆっくり加え、続いて H₂O を更に 10 mL ゆっくり加えた。その混合物を 10 分攪拌した。0.76 g のヒュームドシリカをゆっくり加え、続いて 10 mL の H₂O をゆっくり加えた。その混合物を 30 分間攪拌した。最後に、構造規制剤 (N-メチル-ジシクロヘキシルアミン) を滴下して加え、更に 10 mL の H₂O を加えた。その混合物を 1 時間攪拌した。次に、その白いゲルをオートクレーブに移し、200 で 2 時間加熱した。取り出し時には、ゲルを濾過し、H₂O で洗浄し、70 で一晩乾燥させた。製造された白色固体を、使用前に、550 で 10 時間焼成した。

30

【 0 0 8 1 】

[0101] SAPO-TRY を上記 SAPO-5 と同様な方法で調製した。ただし、構造規制剤は使用しなかった。

40

[0102] SAPO-34 触媒は、その開示が参照により本明細書に完全に組み込まれる D. Dubois らによる Fuel Process. Technol. 2003, 83, 203 によって提供された方法にしたがって調製した。

【 0 0 8 2 】

[0103] チタンシリカライトゼオライトを基材とする触媒 TS-1 は、National Chemical Laboratory (インド国プーナ) から入手した。試料の Ti 添加量は 2 重量% である。TS-1 触媒は、米国特許第 4,859,785 号に開示されており、前記特許の開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 8 3 】

変換率および選択率の分析

50

[0104]系の変換率および選択率は、FIDを有するClarus 400ガスクロマトグラムおよびElite 5カラムを使用して分析し、ピーク面積は、既知の応答係数を用いて較正した。その方法は次の通りである。すなわち、120 で開始し、2分間保持し、次に15 /分で220 まで逡増し、そして220 で5分間保持した。その方法は全体で13分40秒であった。シクロヘキサノンオキシムは4.0分の保持時間に対応するピークを有し、 γ -カプロラクタムのピークは5.8分の保持時間に対応するピークを有し、副生物は6.6分の保持時間に対応するピークを有する。試料注入口は220 に設定し、検出器は250 に設定した。キャリアガスの圧力(ヘリウム)は14 psigであった。本方法では、注入前に、1分間平衡させた。遠心分離した試料5 μ Lを注入した。

【0084】

[0105]試料は、シクロヘキサノンオキシムを基準とした γ -カプロラクタムの相対応答係数で較正した。応答係数は1.119であることが分かった。物質収支を得るために、内部標準であるクロロベンゼンに対して、試料を較正した。シクロヘキサノンオキシムはクロロベンゼンを基準として1.2972の相対応答係数を有し、 γ -カプロラクタムはクロロベンゼンを基準として1.4516の応答係数を有することを見出した。130における物質収支は6時間後に106%であることを見出した。以下の式を用いて、シクロヘキサノンオキシム、 γ -カプロラクタム、および副生成物(応答係数は1.00とみなす)のモル数を、応答係数を使用して算出した：

$$\text{モル数 [A]} / \text{モル数 [B]} = \text{相対応答係数} \times \text{領域 [A]} / \text{領域 [B]}$$

実験手順

[0106]5 mmのガラスビーズ層、球状触媒層(約0.25 g、40 mm)およびガラスビーズの更なる60 mm層を、ガラスフリットを有する円筒状ガラス管(直径4 mm)に充填し、ジャケットによって673 Kまで加熱された流通反応装置の内部に配置した。次に、試料を、ヘリウムガス中で、1時間、処理した。温度を以下に記載の試験温度まで下げ、10重量%シクロヘキサノンオキシムのエタノール原液を反応装置に供給し、以下に記載した実験的な重量時間空間速度(WHSV)を維持した。

【0085】

0.3 hr⁻¹のWHSVおよび300 における触媒の比較

[0107]気相運転を、同様な条件下で、様々な触媒について行った。選択した条件は、0.3 hr⁻¹のWHSV、エタノール中10重量%オキシムの液体供給、温度300、ヘリウム流33.3 mL/分、および触媒0.25 gであった。各触媒は、33.3 mL/分のヘリウム流の中で、400 で1時間、予備活性化させた。変換率および選択率を分析するために試料を1時間後に採取した。

【0086】

[0108]結果を、表9および図9に示す。

【0087】

10

20

30

【表 9】

表 9 : 気相結果

系	変換率/mol%	ϵ -カプロラクタム選 択率/mol%
SAPO-37 (0.42)	99.7	86.2
SAPO-5	66.0	53.8
SAPO-34	78.2	75.2
SAPO-TRY	74.9	79.0

10

20

【 0 0 8 8 】

[0109] SAPO-37 (0.42) 触媒は、試験した他の SAPO 触媒のいずれと比べても、変換率および選択率の結果ははるかに高かった。

様々な温度での、SAPO-37 触媒と、SAPO-41 および TS-1 との比較

[0110] 比較として、気相実験を同様の条件で、SAPO-37、SAPO-41、および TS-1 触媒について行った。選択した条件は、 0.3 hr^{-1} の WHSV、10 重量 % オキシムのエタノール原液、ヘリウム流 33.3 mL/分 、および触媒 0.25 g であった。各触媒は、 33.3 mL/分 のヘリウム流の中で、 400°C で 1 時間、予備活性化させた。変換率および選択率を分析するために試料を 1 時間後に採取した。様々な温度での結果を図 10 ~ 13 に示す。

30

【 0 0 8 9 】

[0111] SAPO-37 (0.22) についての結果を図 10 に示す。SAPO-37 (0.22) は変換率および選択率が高かった。温度が 300°C ~ 350°C まで上昇すると共に変換率は増加した。選択率も増加したが、3 つすべての測定温度で、80% を超えていた。

【 0 0 9 0 】

[0112] SAPO-37 (0.42) についての結果を図 11 に示す。SAPO-37 (0.22) は、変換率および選択率が高かった。温度が 300°C ~ 325°C まで上昇すると共に変換率および選択率は低下した。しかしながら、変換率は 94.6% で高く維持され、選択率は 80% 超で維持された。

40

【 0 0 9 1 】

[0113] 図 12 に示すように、SAPO-41 は高い変換率を提供したが、SAPO-37 触媒に比べて、 ϵ -カプロラクタムへの選択率ははるかに低かった。

[0114] TS-1 についての結果は図 13 に示す。TS-1 では、変換率および選択率は 300°C で高かった。

【 0 0 9 2 】

[0115] 図 14 および図 15 に、同じ温度で様々な触媒から得られた結果を比較する。

[0116] 図 14 から、SAPO-37 (0.42) は、SAPO-41 触媒に比べて、 300°C で選択率と変換率が高いことが明らかである。

【 0 0 9 3 】

50

[0117] 図 15 に示すように、SAPO 触媒の 3 種すべてが、325 で変換率が良好だった。しかしながら、選択率は、SAPO-37 触媒だけが高かった。

実施例 4 - 液相触媒反応

触媒の調製

[0118] 気相実施例で使用した触媒に関するゲル添加量を表 10 に示す。

【0094】

【表 10】

表 10 : SAPO 材料へのゲル添加

試料	ゲル組成
SAPO-5	2.0 H ₃ PO ₄ : 1.0 Al ₂ O ₃ : 0.40 SiO ₂ : 2.0 TEA : 50 H ₂ O
SAPO-34 (CHA)	2.0 H ₃ PO ₄ : 1.0 Al ₂ O ₃ : 0.30 SiO ₂ : 2.0 TEAOH : 50 H ₂ O
SAPO-37 (0.21)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH : 0.025TMAOH : 0.21SiO ₂
SAPO-37 (0.42)	1.00H ₃ PO ₄ : 0.67Al ₂ O ₃ : 0.97TPAOH : 0.025TMAOH : 0.42SiO ₂
SAPO-41	2.0 H ₃ PO ₄ : 1.0 Al ₂ O ₃ : 0.4 SiO ₂ ; 2.0 Pr ₂ NH : 50.0 H ₂ O

10

20

【0095】

[0119] SAPO-37 触媒は、実施例 1 のようにして調製した。

[0120] SAPO-5 および SAPO-34 触媒は、実施例 3 のようにして調製した。

[0121] SAPO-11 触媒は、P. Meriaudeau, V. A. Tuan, V. T. Nghiem, S. Y. Lai, L. N. Hung and C. Naccache, Journal of catalysis, 1997, 169, 55-66 にしたがって調製した。この文献の開示は参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0096】

[0122] SAPO-41 触媒は、P. Meriaudeau, V. A. Tuan, V. T. Nghiem, S. Y. Lai, L. N. Hung and C. Naccache, Journal of catalysis, 1997, 169, 55-66 にしたがって調製した。この文献の開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0097】

実験手順

[0123] シクロヘキサノンオキシム 100 mg、触媒 100 mg、および溶媒としてベンゾニトリル (Aldrich 社製) 20 mL を、ガラス反応装置に加え、還流下、選択した温度で、500 回転/分で攪拌した。試料は、選択した温度に基づいて所定の間隔、すなわち 130 では 30 分、150 では 15 分、170 では 5 分、そして 190 では 5 分で採取した。すべての試料は、炎イオン化検出器 (FID) を有する Varian Star 3400CX ガスクロマトグラムで分析した。試料は、Perkin Elmer 社製 HP 1 架橋メチルシロキサン (30 m × 0.32 mm × 膜厚 1 μm) カラムに注入した。内部標準としてクロロベンゼンを使用して、試料に関する物質収支を得た。

40

【0098】

変換率および選択率の分析

50

[0124] 試料は、保持時間 3 . 5 分に対応する大きいピークを有するベンゾニトリル溶媒ピークを使用して、実施例 3 のようにして分析した。

【 0 0 9 9 】

1 3 0 における触媒の比較

[0125] 液相運転を、同様な条件下で、様々な触媒について行った。選択した条件は、1 3 0 であり、触媒：シクロヘキサノンオキシム：ベンゾニトリルの比は：1：1：2 0 0 であり、シクロヘキサノンオキシムは 0 . 1 g であった。試料は 7 時間後に分析した。

【 0 1 0 0 】

[0126] その結果は、表 1 1 および図 1 6 で見ることができる。

【 0 1 0 1 】

10

【表 1 1】

表 1 1 : 液相結果

系	IZA 骨格構造 コード	細孔径	変換率/mol%	ε-カプロラクタム 選択率/mol%
SAPO-5	AFI	7.3 Å x 7.3 Å	33.2	65.9
SAPO-34	CHA	3.8 Å x 3.8 Å	18.6	87.3
SAPO-37 (0.42)	FAU	7.4 Å x 7.4 Å	98.8	90.3
SAPO-41	AFO	7.0 Å x 4.3 Å	23.5	68.1

20

【 0 1 0 2 】

[0127] S A P O - 3 7 および S A P O - 5 骨格は、同様な細孔径を有し、前者は 7 . 4 、後者は 7 . 3 を有するが、非常に異なる活性レベルを示すので、²⁹Si - M A S - N M R 法を使用して環境を調べた。S A P O - 3 7 のスペクトルは、- 9 3 p p m で主ピークを示し、- 9 8 p p m でより小さい第二ピークを示した。各ピークはそれぞれ Si (O A l)₄ および Si (O S i) (O A l)₃ 環境に対応している。Si (O A l)₄ 環境は、ケイ素が 1 個のリン原子を置換し、その結果としてプレステッド酸部位を発生させる (I I 型置換機構) ことを示しており、Si (O S i) (O A l)₃ 環境は、2 個のケイ素が、リンとアルミニウムとのペアを置換し、その結果として酸性度を発生させない (I I I 型置換機構) ことを示す。対照的に、S A P O - 5 スペクトルは、- 1 1 0 p p m で主ピークを示し、それは Si (O S i)₄ 環境に対応しており、ケイ素が珪質ゾーンに大部分存在していることを示した。これにより、分離したケイ素部位は、本反応のための活性部位であることが分かった。S A P O - 3 7 種のケイ素含量は、変化し (S A P O - 3 7 (X) と表す。前記式中 X は合成された時のゲル比である)、3 つの異なる試料を生成する。それらの試料は、微妙に異なる触媒性能を示した。

30

40

【 0 1 0 3 】

[0128] 両方の S A P O - 3 7 触媒は、特に他の S A P O 触媒と比較したときに、非常に高い変換率と選択率を示した。

クロロベンゼン溶媒を使用する液相ベックマン転位

[0129] ベンゾニトリルを使用した液相反応と同じ実験手順を、溶媒としてクロロベンゼンを使用して行った。反応は、1 0 0 m g のシクロヘキサノンオキシム、1 0 0 m g の S A P O - 3 7 (0 . 2 1) 触媒、および 2 0 m L のクロロベンゼンを使用して 1 3 0 で

50

行った。7時間後に、オキシムの変換率14.6%および - カプロラクタムへの選択率95.0%が観察された。

【0104】

130 での様々な触媒の時間経過に伴う反応の進行

[0130] 130 におけるSAPO-37(0.16)触媒、SAPO-11触媒、およびSAPO-41触媒による反応時間の経過に伴う変換率、選択率、および収率を、図17~20に示す。SAPO-37触媒は、他のSAPO触媒と比較して、非常に高い変換率と選択率を示した。

【0105】

[0131] 図17は、溶媒としてベンゾニトリルを使用している液相反応におけるSAPO-37(0.16)触媒使用による高い変換率と選択率を示す。反応は、130 で、触媒：シクロヘキサノンオキシム：ベンゾニトリルの比が1：1：200で、シクロヘキサノンオキシムを0.1g使用して、7時間行った。

10

【0106】

[0132] 図18は、溶媒として無水ベンゾニトリルを使用している同じ反応を示す。反応は、130 で、触媒：シクロヘキサノンオキシム：無水ベンゾニトリルの比1：1：200で、シクロヘキサノンオキシムを0.125g使用して、7時間行った。

【0107】

[0133] 図18に示した無水ベンゾニトリルは、より大きな選択率をもたらすが、図17に示した(湿潤)ベンゾニトリルに比べて、変換率は低い。図17および図18の双方共に、液相反応で、高い変換率と選択率を示す。

20

【0108】

[0134] 図19は、触媒としてSAPO-11を使用すると、液相反応で、変換率と選択率が低下していることを示す。反応は、130 で、触媒：シクロヘキサノンオキシム：ベンゾニトリルの比1：1：200で、シクロヘキサノンオキシムを0.1g使用して、7時間行った。

【0109】

[0135] 図20は、触媒としてSAPO-41を使用すると、液相反応で、変換率と選択率がいっそう低下することを示す。反応は、130 で、触媒：シクロヘキサノンオキシム：ベンゾニトリルの比1：1：200で、シクロヘキサノンオキシムを0.1g使用して、7時間行った。

30

【0110】

[0136] 更なる液相試験の結果を、表12および表13に示す。表12は、反応中の一定の時間間隔での、様々なゲル添加量を有するSAPO-37触媒に関する変換率、選択率、および収率を示す。表13は、表示温度において各触媒について得られた最終の転化率と選択率の値を示す。表12および表13の各運転では溶媒としてベンゾニトリルを使用した。SAPO-37(0.21)ANとは、溶媒として無水ベンゾニトリルを使用したことを明示している。

【0111】

【表 1 2 - 1】

表 1 2 : 様々な温度での SAPO-37 触媒の変換率と選択率

系	温度 °C	時間 分	変換率 mol%	選択率 mol%	収率 mol%
SAPO-37(0.21)	130	30	33.7	97.1	32.7
SAPO-37(0.21)	130	60	55.3	95.3	52.8
SAPO-37(0.21)	130	90	69.5	95.0	66.0
SAPO-37(0.21)	130	120	78.1	96.1	75.1
SAPO-37(0.21)	130	150	84.6	95.5	80.8
SAPO-37(0.21)	130	180	89.3	96.0	85.7
SAPO-37(0.21)	130	210	92.2	95.4	88.0
SAPO-37(0.21)	130	240	94.2	95.7	90.2
SAPO-37(0.21)	130	270	95.6	96.7	92.4
SAPO-37(0.21)	130	300	96.5	96.7	93.4
SAPO-37(0.21)	130	330	97.8	96.1	94.0
SAPO-37(0.21)	130	360	98.2	94.6	92.9
SAPO-37(0.21)	130	390	98.7	94.0	92.8
SAPO-37(0.21)	130	420	98.9	93.5	92.4
SAPO-37(0.21)AN	130	30	30.2	100.0	30.2
SAPO-37(0.21)AN	130	60	54.1	99.1	53.6
SAPO-37(0.21)AN	130	90	71.0	98.6	70.0
SAPO-37(0.21)AN	130	120	82.5	99.0	81.6
SAPO-37(0.21)AN	130	150	88.4	98.3	86.9
SAPO-37(0.21)AN	130	180	93.4	97.8	91.3

【 0 1 1 2 】

【表 1 2 - 2】

SAPO-37(0.21)AN	130	210	96.5	97.9	94.4
SAPO-37(0.21)AN	130	240	97.9	97.8	95.7
SAPO-37(0.21)AN	130	270	98.4	98.1	96.5
SAPO-37(0.21)AN	130	300	99.0	98.4	97.4
SAPO-37(0.21)AN	130	330	99.3	97.7	97.0
SAPO-37(0.21)AN	130	360	99.5	97.8	97.3
SAPO-37(0.21)AN	130	390	99.7	97.9	97.6
SAPO-37(0.21)AN	130	420	99.8	97.8	97.6
SAPO-37(0.42)	130	30	33.5	96.4	32.3
SAPO-37(0.42)	130	60	53.0	98.4	52.1
SAPO-37(0.42)	130	90	69.0	94.9	65.5
SAPO-37(0.42)	130	120	78.3	95.7	74.9
SAPO-37(0.42)	130	150	85.0	93.5	79.5
SAPO-37(0.42)	130	180	89.8	93.3	83.8
SAPO-37(0.42)	130	210	92.3	92.7	85.5
SAPO-37(0.42)	130	240	94.3	91.3	86.1
SAPO-37(0.42)	130	270	96.0	90.5	86.8
SAPO-37(0.42)	130	300	97.1	91.1	88.5
SAPO-37(0.42)	130	330	97.6	90.7	88.5
SAPO-37(0.42)	130	360	98.1	91.0	89.2
SAPO-37(0.42)	130	390	98.5	90.7	89.3
SAPO-37(0.42)	130	420	98.8	90.3	89.1
SAPO-37(0.63)	130	30	38.2	91.6	35.0
SAPO-37(0.63)	130	60	58.4	91.5	53.4

10

20

30

40

【表 1 2 - 3】

SAPO-37(0.63)	130	90	73.1	90.3	66.1
SAPO-37(0.63)	130	120	80.8	90.4	73.0
SAPO-37(0.63)	130	150	87.0	90.9	79.1
SAPO-37(0.63)	130	180	91.4	90.9	83.0
SAPO-37(0.63)	130	210	94.3	90.9	85.7
SAPO-37(0.63)	130	240	96.5	89.3	86.2
SAPO-37(0.63)	130	270	97.8	89.3	87.3
SAPO-37(0.63)	130	300	98.6	88.9	87.7
SAPO-37(0.63)	130	330	99.3	89.9	89.2
SAPO-37(0.63)	130	360	99.5	88.1	87.7
SAPO-37(0.63)	130	390	99.7	88.8	88.5
SAPO-37(0.63)	130	420	99.8	88.4	88.2
SAPO-37(0.21)	150	15	44.5	94.5	42.1
SAPO-37(0.21)	150	30	75.4	95.7	72.1
SAPO-37(0.21)	150	45	87.3	94.7	82.7
SAPO-37(0.21)	150	60	95.0	92.8	88.2
SAPO-37(0.21)	150	75	97.2	92.5	89.9
SAPO-37(0.21)	150	90	98.7	93.7	92.4
SAPO-37(0.21)	150	105	99.4	92.7	92.2
SAPO-37(0.21)	150	120	99.7	91.1	90.8
SAPO-37(0.21)	150	135	99.8	92.5	92.3
SAPO-37(0.21)	150	150	99.9	92.7	92.6
SAPO-37(0.21)	150	165	99.9	91.6	91.6
SAPO-37(0.21)	150	180	99.9	91.4	91.4

10

20

30

40

【表 1 2 - 4】

SAPO-37(0.21)	150	195	100.0	91.3	91.3
SAPO-37(0.21)	150	210	100.0	91.3	91.3
SAPO-37(0.21)	150	225	100.0	91.0	91.0
SAPO-37(0.21)	150	240	100.0	90.8	90.8
SAPO-37(0.42)	150	15	44.6	94.6	42.2
SAPO-37(0.42)	150	30	69.8	90.2	62.9
SAPO-37(0.42)	150	45	80.8	88.9	71.8
SAPO-37(0.42)	150	60	87.3	89.5	78.1
SAPO-37(0.42)	150	75	93.2	90.4	84.2
SAPO-37(0.42)	150	90	95.2	91.1	86.7
SAPO-37(0.42)	150	105	96.6	90.1	87.1
SAPO-37(0.42)	150	120	97.9	88.0	86.1
SAPO-37(0.42)	150	135	98.5	89.4	88.1
SAPO-37(0.42)	150	150	99.0	89.5	88.7
SAPO-37(0.42)	150	165	99.3	90.6	90.0
SAPO-37(0.42)	150	180	99.5	90.9	90.5
SAPO-37(0.42)	150	195	99.7	91.1	90.8
SAPO-37(0.42)	150	210	99.8	91.0	90.8
SAPO-37(0.42)	150	225	99.9	88.5	88.4
SAPO-37(0.42)	150	240	99.9	88.7	88.7
SAPO-37(0.63)	150	15	45.5	84.3	38.3
SAPO-37(0.63)	150	30	66.7	82.1	54.8
SAPO-37(0.63)	150	45	79.5	84.4	67.1
SAPO-37(0.63)	150	60	86.7	83.3	72.2

10

20

30

40

【表 1 2 - 5】

SAPO-37(0.63)	150	75	90.4	84.1	76.0
SAPO-37(0.63)	150	90	92.1	85.0	78.3
SAPO-37(0.63)	150	105	94.7	84.1	79.6
SAPO-37(0.63)	150	120	96.2	84.2	81.0
SAPO-37(0.63)	150	135	97.2	84.2	81.8
SAPO-37(0.63)	150	150	98.0	85.2	83.5
SAPO-37(0.63)	150	165	98.6	85.0	83.8
SAPO-37(0.63)	150	180	98.9	85.2	84.2
SAPO-37(0.63)	150	195	99.2	84.3	83.6
SAPO-37(0.63)	150	210	99.4	83.8	83.4
SAPO-37(0.63)	150	225	99.6	83.7	83.3
SAPO-37(0.63)	150	240	99.7	84.1	83.8
SAPO-37(0.21)	170	5	27.2	97.1	26.4
SAPO-37(0.21)	170	10	57.9	92.7	53.7
SAPO-37(0.21)	170	15	77.5	91.1	70.6
SAPO-37(0.21)	170	20	88.2	91.3	80.5
SAPO-37(0.21)	170	25	93.9	91.2	85.6
SAPO-37(0.21)	170	30	96.3	90.3	87.0
SAPO-37(0.21)	170	35	97.9	91.0	89.1
SAPO-37(0.21)	170	40	98.6	90.4	89.2
SAPO-37(0.21)	170	45	99.1	89.7	88.9
SAPO-37(0.21)	170	50	99.5	91.1	90.6
SAPO-37(0.21)	170	55	99.7	89.9	89.6
SAPO-37(0.21)	170	60	99.8	90.1	89.9

10

20

30

40

【表 1 2 - 6】

SAPO-37(0.42)	170	5	18.2	96.7	17.6
SAPO-37(0.42)	170	10	46.5	93.4	43.4
SAPO-37(0.42)	170	15	63.5	94.3	59.9
SAPO-37(0.42)	170	20	75.0	94.9	71.2
SAPO-37(0.42)	170	25	83.4	92.0	76.7
SAPO-37(0.42)	170	30	89.8	92.2	82.8
SAPO-37(0.42)	170	35	93.2	90.2	84.1
SAPO-37(0.42)	170	40	95.5	88.8	84.8
SAPO-37(0.42)	170	45	97.0	89.0	86.3
SAPO-37(0.42)	170	50	98.4	90.1	88.7
SAPO-37(0.42)	170	55	98.8	89.3	88.2
SAPO-37(0.42)	170	60	98.9	89.9	88.9
SAPO-37(0.63)	170	5	27.8	79.2	22.0
SAPO-37(0.63)	170	10	50.9	82.9	42.2
SAPO-37(0.63)	170	15	68.1	83.2	56.7
SAPO-37(0.63)	170	20	76.6	83.7	64.2
SAPO-37(0.63)	170	25	83.3	84.9	70.7
SAPO-37(0.63)	170	30	88.5	82.7	73.2
SAPO-37(0.63)	170	35	91.8	82.7	75.9
SAPO-37(0.63)	170	40	93.5	82.3	77.0
SAPO-37(0.63)	170	45	94.9	82.9	78.7
SAPO-37(0.63)	170	50	96.1	82.5	79.3
SAPO-37(0.63)	170	55	96.9	83.9	81.3
SAPO-37(0.63)	170	60	97.6	83.9	81.9

10

20

30

40

【表 1 2 - 7】

SAPO-37(0.21)	190	5	41.3	98.1	40.6
SAPO-37(0.21)	190	10	72.0	98.0	70.5
SAPO-37(0.21)	190	15	86.3	96.1	82.9
SAPO-37(0.21)	190	20	92.9	92.4	85.9
SAPO-37(0.21)	190	25	97.3	90.6	88.1
SAPO-37(0.21)	190	30	98.3	91.2	89.6
SAPO-37(0.21)	190	35	99.1	91.7	90.9
SAPO-37(0.21)	190	40	99.5	91.1	90.6
SAPO-37(0.21)	190	45	99.7	92.4	92.1
SAPO-37(0.21)	190	50	99.8	89.6	89.4
SAPO-37(0.21)	190	55	99.9	88.7	88.6
SAPO-37(0.21)	190	60	99.9	89.8	89.7
SAPO-37(0.42)	190	5	29.5	100.0	29.5
SAPO-37(0.42)	190	10	66.4	100.0	66.4
SAPO-37(0.42)	190	15	87.1	95.6	83.2
SAPO-37(0.42)	190	20	93.7	95.2	89.2
SAPO-37(0.42)	190	25	97.0	96.3	93.4
SAPO-37(0.42)	190	30	98.6	96.0	94.6
SAPO-37(0.42)	190	35	99.3	96.6	96.0
SAPO-37(0.42)	190	40	99.7	93.2	93.0
SAPO-37(0.42)	190	45	99.8	93.3	93.1
SAPO-37(0.42)	190	50	99.9	91.8	91.8
SAPO-37(0.42)	190	55	99.9	92.3	92.2
SAPO-37(0.42)	190	60	100.0	90.6	90.6

10

20

30

40

【表 1 2 - 8】

SAPO-37(0.63)	190	5	35.9	85.5	30.7
SAPO-37(0.63)	190	10	70.8	84.3	59.6
SAPO-37(0.63)	190	15	87.7	80.9	70.9
SAPO-37(0.63)	190	20	92.2	80.8	74.5
SAPO-37(0.63)	190	25	95.8	80.0	76.7
SAPO-37(0.63)	190	30	97.1	81.2	78.8
SAPO-37(0.63)	190	35	98.0	79.7	78.2
SAPO-37(0.63)	190	40	98.7	78.9	77.9
SAPO-37(0.63)	190	45	99.0	78.4	77.6
SAPO-37(0.63)	190	50	99.3	79.2	78.7
SAPO-37(0.63)	190	55	99.5	79.0	78.5
SAPO-37(0.63)	190	60	99.7	79.5	79.3

10

20

【 0 1 1 9 】

【表 1 3】

表 1 3 : 様々な温度での SAPO-37 触媒の最終の変換率と選択率

	系	時間 分	変換率 mol%	ε-カプロラク タム選択率 mol%
130°C	SAPO-37(0.21)	420	98.9	93.5
	SAPO-37(0.21) AN	420	99.8	97.8
	SAPO-37(0.42)	420	98.8	90.3
	SAPO-37(0.63)	420	99.8	88.4
150°C	SAPO-37(0.21)	240	100.0	90.8
	SAPO-37(0.42)	240	99.9	88.7
	SAPO-37(0.63)	240	99.7	84.1
170°C	SAPO-37(0.21)	60	99.8	90.1
	SAPO-37(0.42)	60	98.9	89.9
	SAPO-37(0.63)	60	97.6	83.9
190°C	SAPO-37(0.21)	60	99.9	89.8
	SAPO-37(0.42)	60	100.0	85.4
	SAPO-37(0.63)	60	99.7	79.5

10

20

30

【0120】

[0137]表 1 2 および表 1 3 の結果は、液相反応で、触媒として SAPO-37 および溶媒としてベンゾニトリルを使用すると、高いレベルの変換率と選択率が得られることを示している。表 1 2 および表 1 3 のデータは、無水ベンゾニトリル中で測定した時間内で 97.5% を超える変換率を示し、また ε-カプロラクタムへの選択率が、190 °C における SAPO-37 (0.63) の約 80% から、130 °C における SAPO-37 (0.21) の約 98% まであったことを示している。

40

【0121】

[0138]一般に、SAPO-37 (0.21) は、SAPO-37 (0.42) に比べて高い選択率を提供し、また、SAPO-37 (0.63) に比べても高い選択率を提供したが、高い選択率と変換率は3つすべての触媒について認められた。これらの結果は、実施例 2 の分析データによって示される酸部位量がより多いことと一致している。

50

【 0 1 2 2 】

シクロドデカノンオキシムの - ラウロラクタムへの液相ベックマン転位

[0139]ベックマン転位は、シクロドデカノンから - ラウロラクタムを製造する際に有用なことも知られている（図 1 B 参照）。

【 0 1 2 3 】

[0140]シクロヘキサノンオキシムを使用した液相反応と同じ実験手順を、S A P O - 37 (0 . 2 1) および S A P O - 1 1 触媒を使用してシクロドデカノンオキシムについて行った。反応は、175 mg のシクロドデカノンオキシム、100 mg の触媒、および 20 mL のベンゾニトリルを使用して 130 で行った。ガスクロマトグラムの保持時間は、シクロドデカノンが 8 . 4 分、シクロドデカノンオキシムが 10 . 6 分、および - ラウロラクタムが 11 . 8 分であった。S A P O - 37 (0 . 2 1) を使用した結果は図 19 および表 1 4 に示す。S A P O - 1 1 を使用した結果は図 2 0 に示す。

10

【 0 1 2 4 】

【表 1 4】

表 1 4 : 液相シクロドデカノンオキシム反応の結果

SAPO-37(0.21), 190°C			
時間/分	変換率/mol%	選択率/mol%	収率/mol%
5	83.9	99.9	83.9
10	99.3	99.4	98.8
60	100.0	99.8	99.8

20

【 0 1 2 5 】

[0141]図 2 1 は、触媒として S A P O - 37 を使用すると、変換率と選択率が非常に高くなることを示しており、一方、図 2 2 は、触媒として S A P O - 37 を使用すると、変換率と選択率が非常に低くなることを示している。S A P O - 37 を使用した場合、唯一の顕著な副生成物はシクロドデカノンであった。

30

【 0 1 2 6 】

[0142]本開示は主に - カプロラクタムおよび - ラウロラクタムの製造に関するものであるが、本明細書で開示される特徴は、他のラクタムおよび他のモノマーの製造にも応用できることは言うまでもない。

【 0 1 2 7 】

[0143]本発明を、典型的な設計について説明してきたが、本発明は、本開示の趣旨および範囲内で更に修正することができる。更に、本出願は、本発明が属する当業における公知のまたは一般的な実施に該当する本開示からの逸脱にも及ぶことを意図している。

40

【 図 1 A 】



FIG. 1A

【 図 1 B 】

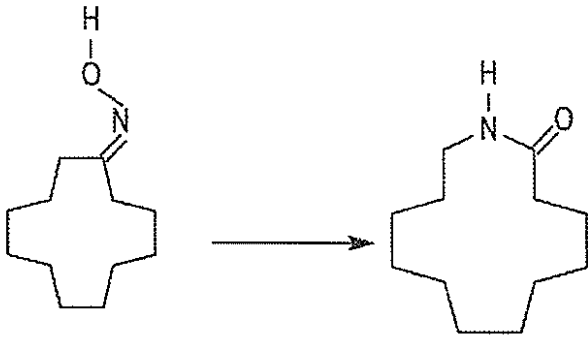


FIG. 1B

【 図 1 C 】

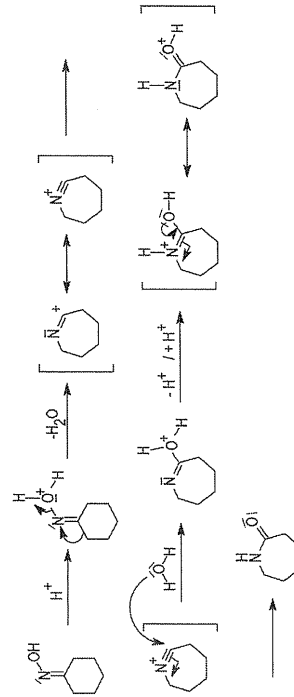


FIG. 1C

【 図 2 A 】

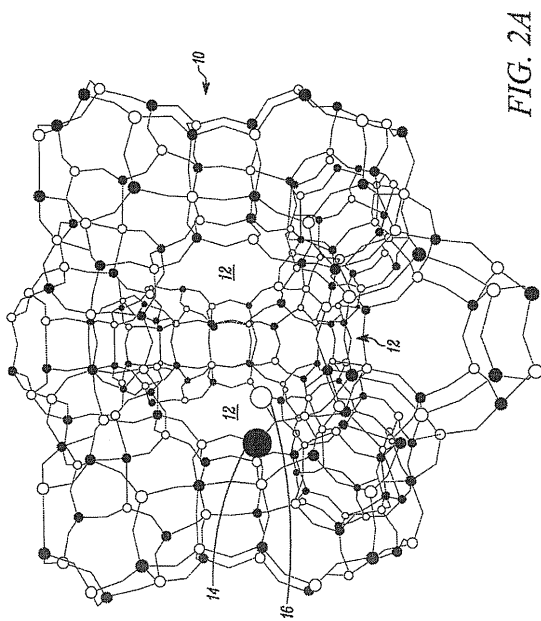


FIG. 2A

【 図 2 B 】

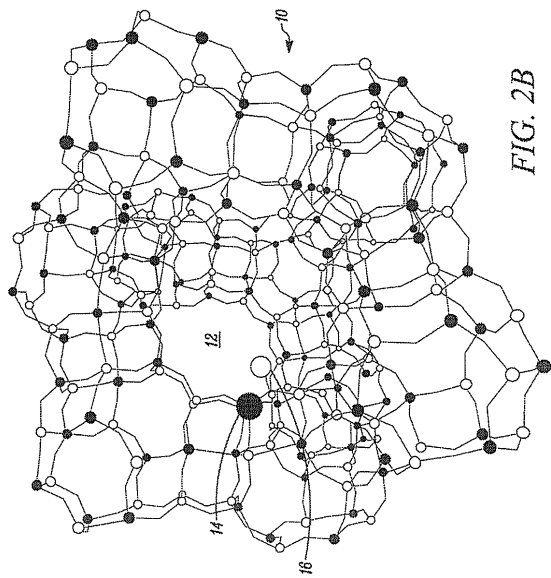


FIG. 2B

【 図 2 C 】

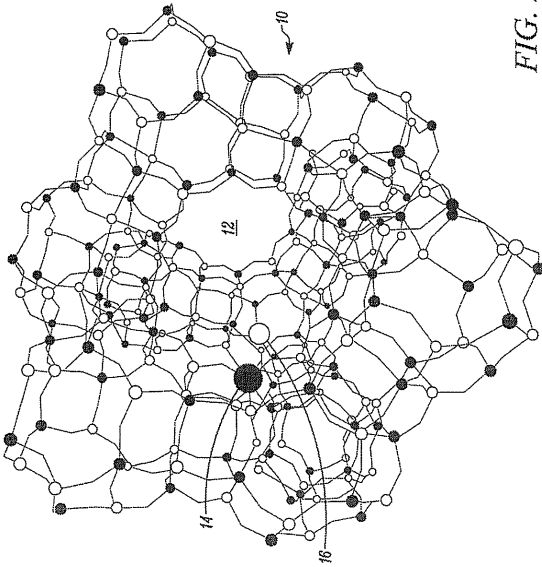


FIG. 2C

【 図 2 D 】

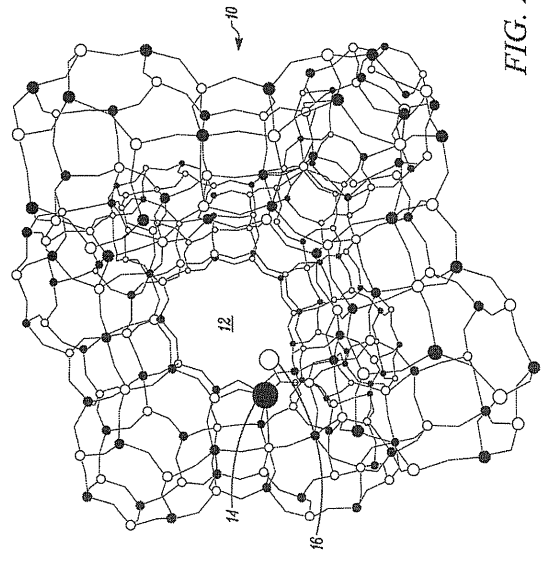


FIG. 2D

【 図 2 E 】

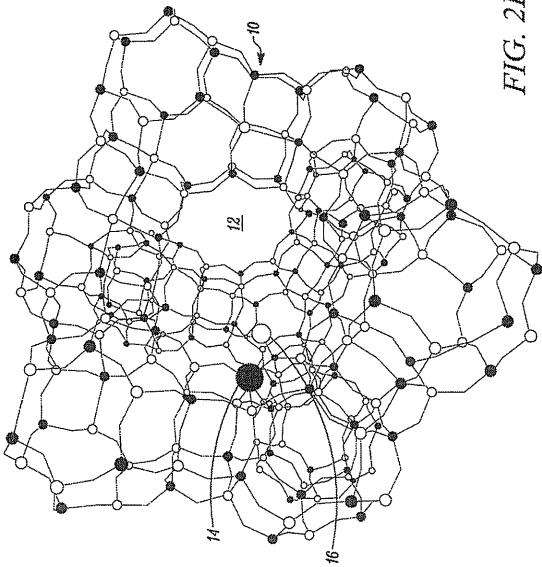


FIG. 2E

【 図 2 F 】

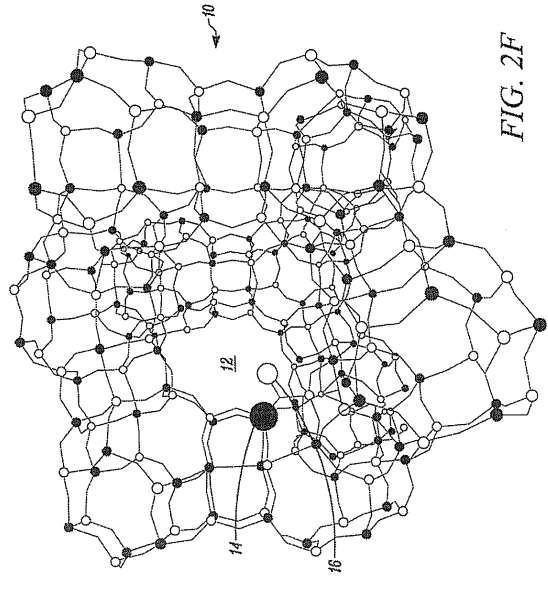


FIG. 2F

【 図 2 G 】

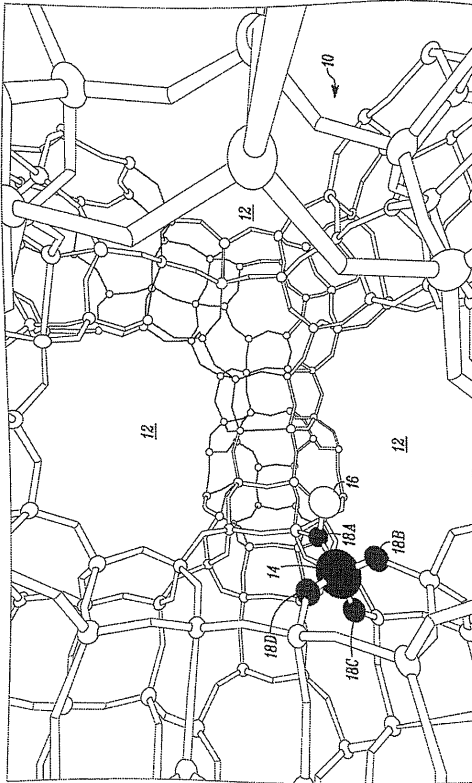


FIG. 2G

【 図 3 A 】

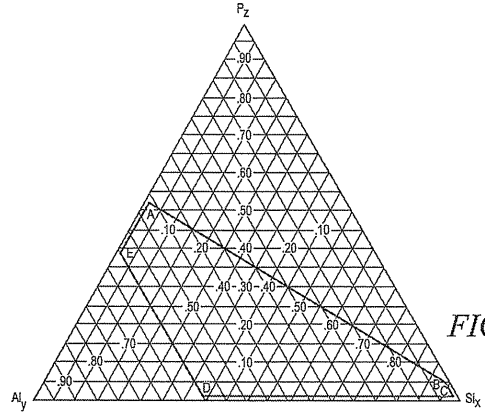


FIG. 3A

【 図 3 B 】

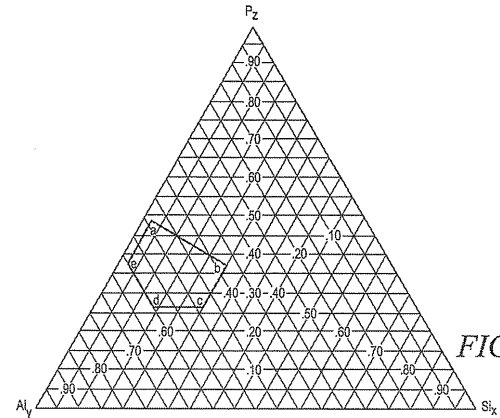


FIG. 3B

【 図 4 A 】

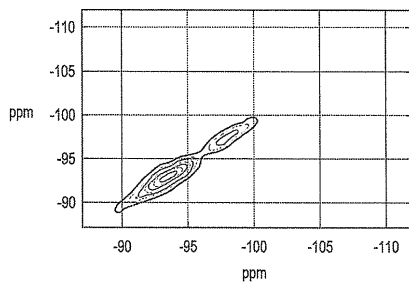


FIG. 4A

【 図 4 B 】

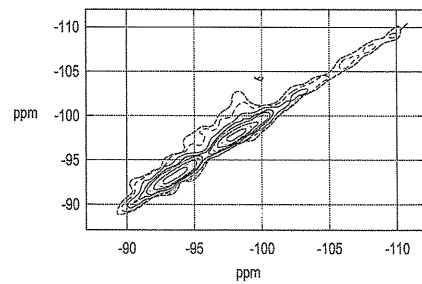


FIG. 4B

【 図 4 C 】

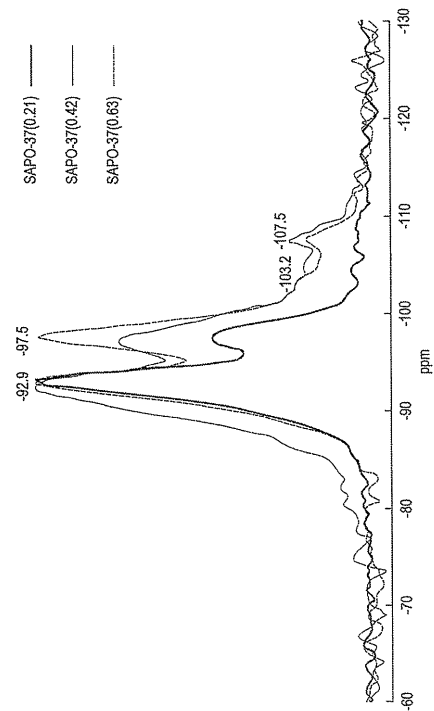


FIG. 4C

【 図 5 】

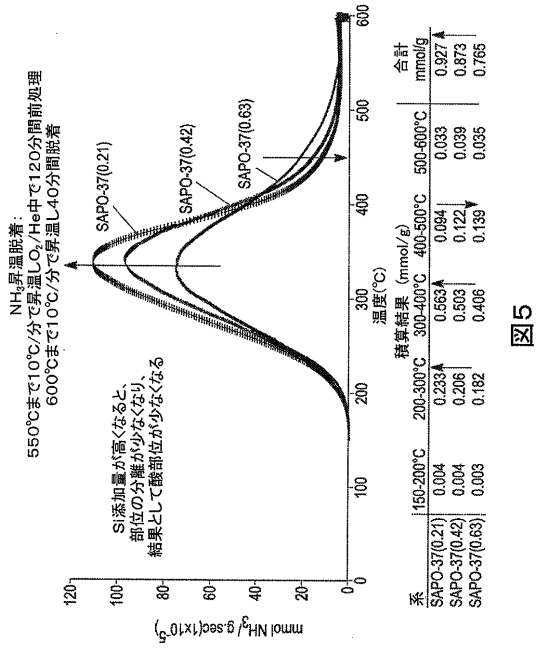


図5

【 図 6 】

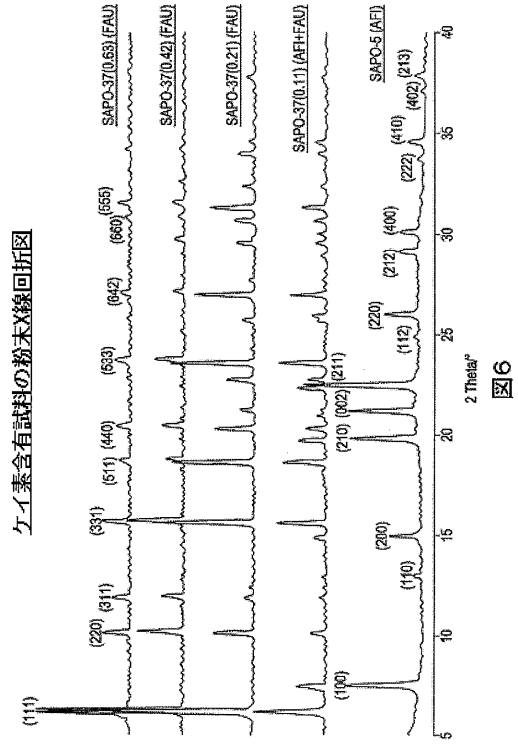


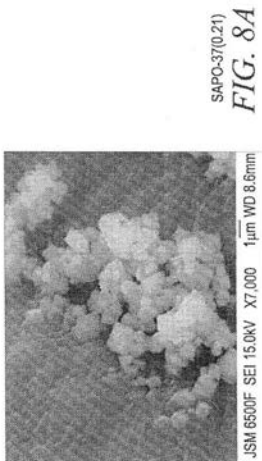
図6

【 図 7 】

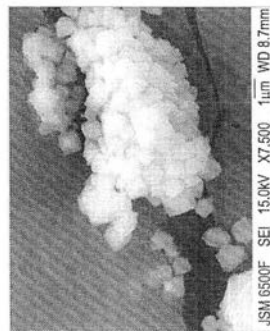
試料	ゲル組成	ケイ素含量/wt%	BET比表面積/m ² /g	Fd3m 単位格子パラメータ/Å
SAPO-37(0.11)	1.00H ₃ PO ₄ ·0.67Al ₂ O ₃ ·0.97TPAOH·0.025TMAOH·0.11SiO ₂	N/A	N/A	N/A
SAPO-37(0.21)	1.00H ₃ PO ₄ ·0.67Al ₂ O ₃ ·0.97TPAOH·0.025TMAOH·0.21SiO ₂	2.0	588	24.31
SAPO-37(0.42)	1.00H ₃ PO ₄ ·0.67Al ₂ O ₃ ·0.97TPAOH·0.025TMAOH·0.42SiO ₂	2.7	601	24.58
SAPO-37(0.63)	1.00H ₃ PO ₄ ·0.67Al ₂ O ₃ ·0.97TPAOH·0.025TMAOH·0.63SiO ₂	3.4	563	24.64

図7

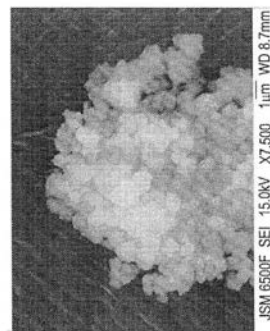
【 図 8 A 】



【 図 8 B 】



【 図 8 C 】



【 図 9 】

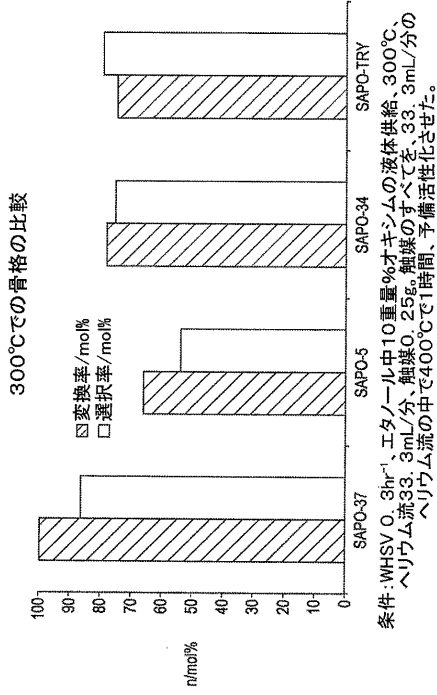


図9

【 図 10 】

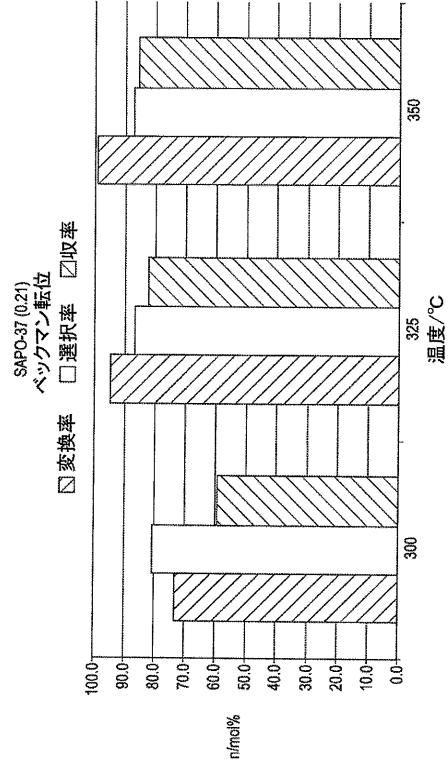


図10

【 図 11 】

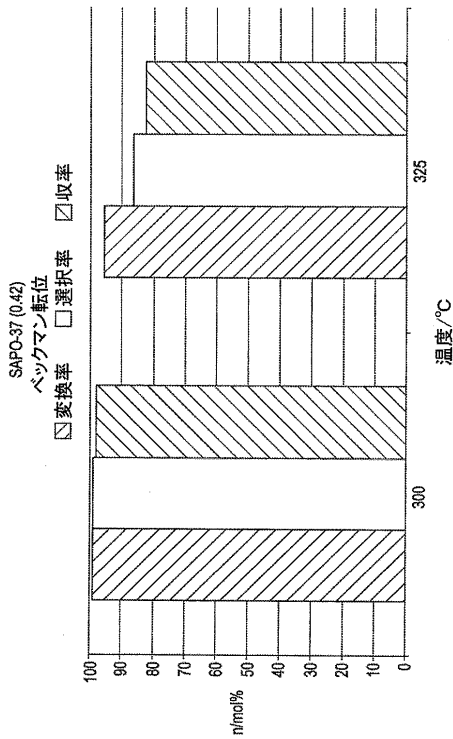


図11

【 図 12 】

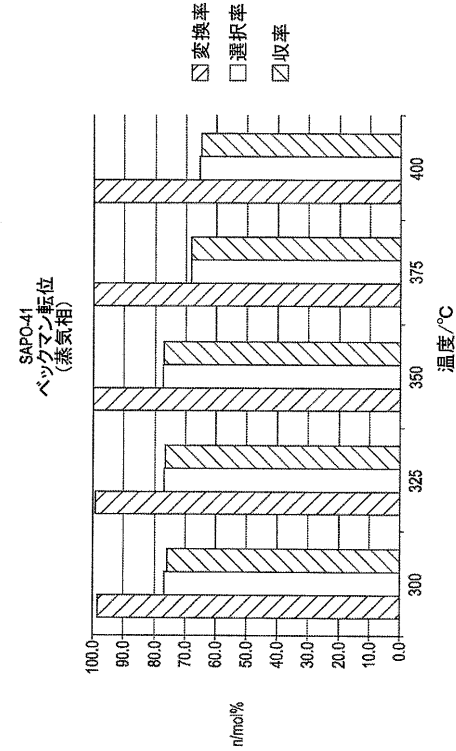


図12

【 図 1 3 】

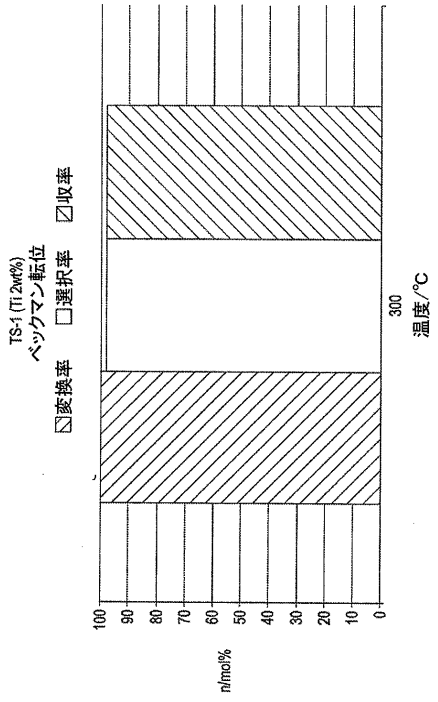


図 13

【 図 1 4 】

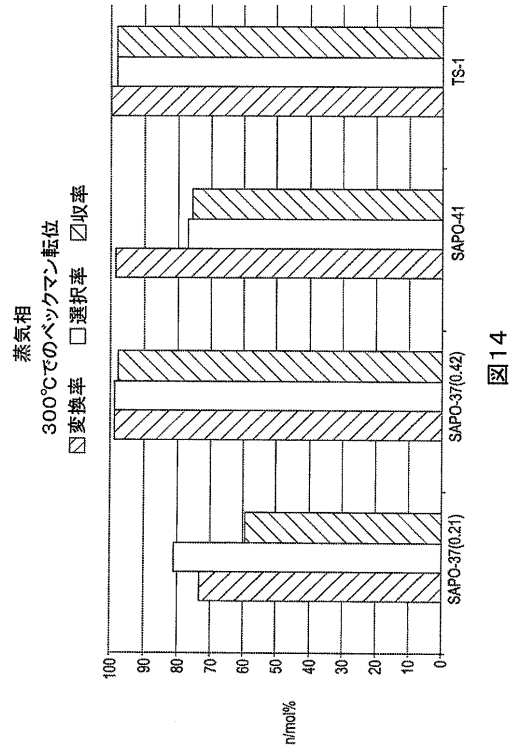


図 14

【 図 1 5 】

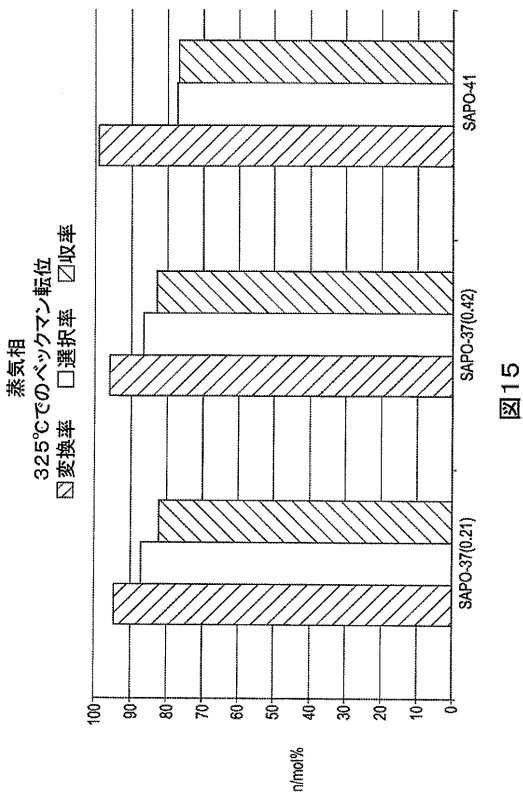


図 15

【 図 1 6 】

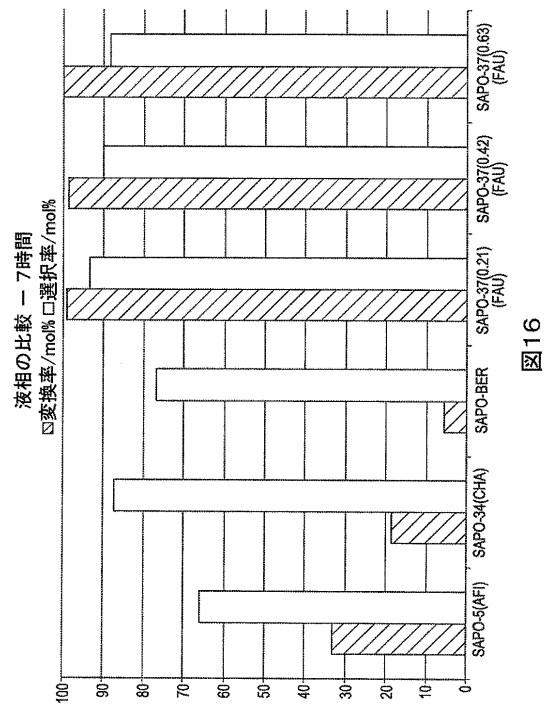


図 16

【 図 1 7 】

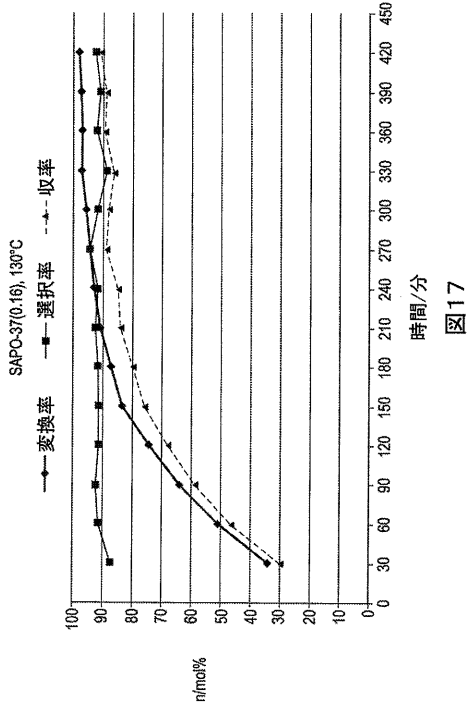


図17

【 図 1 8 】

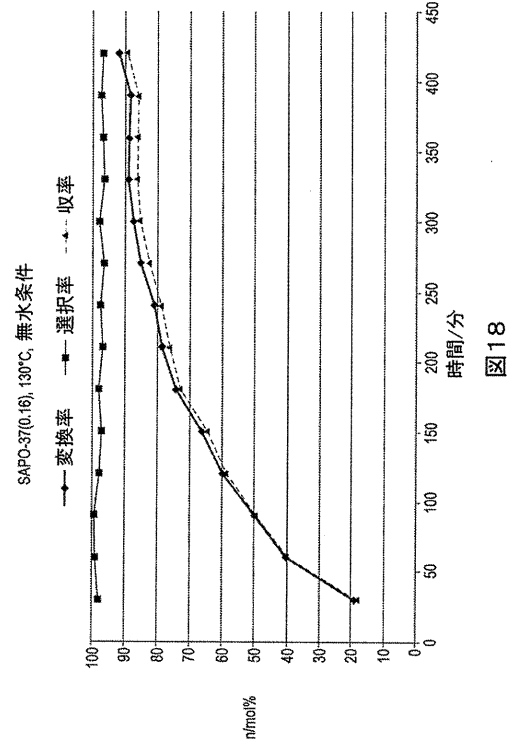


図18

【 図 1 9 】

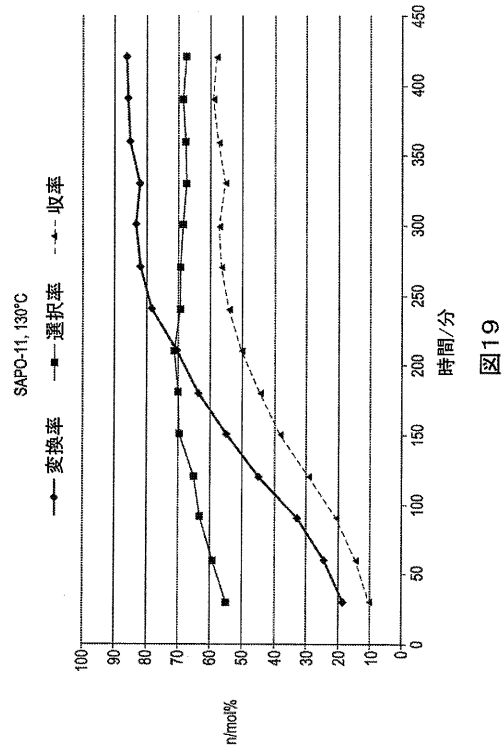


図19

【 図 2 0 】

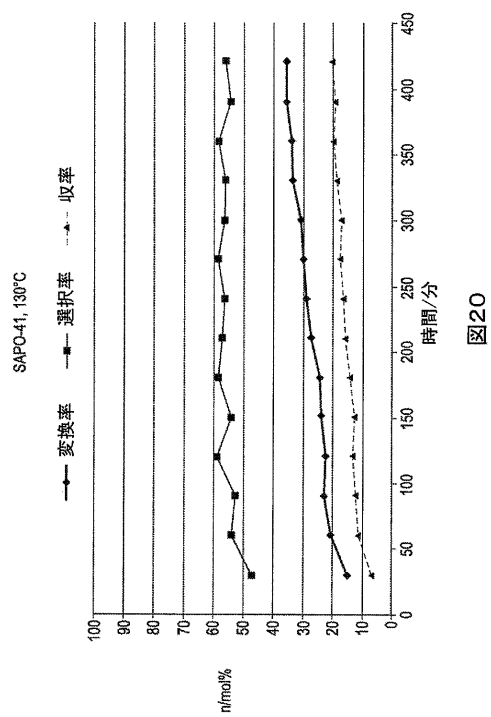


図20

【 図 2 1 】

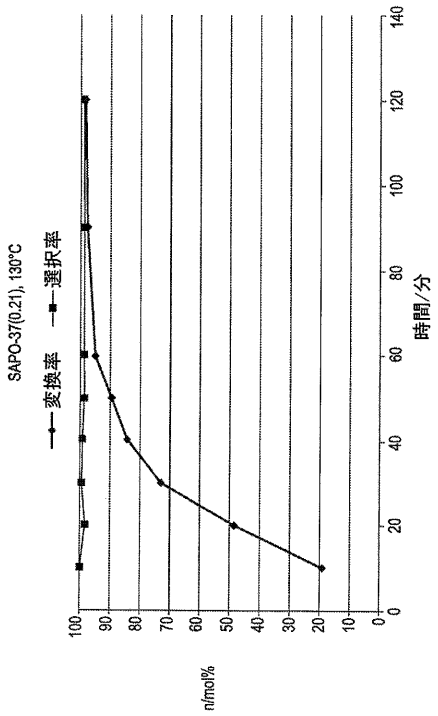


図21

【 図 2 2 】

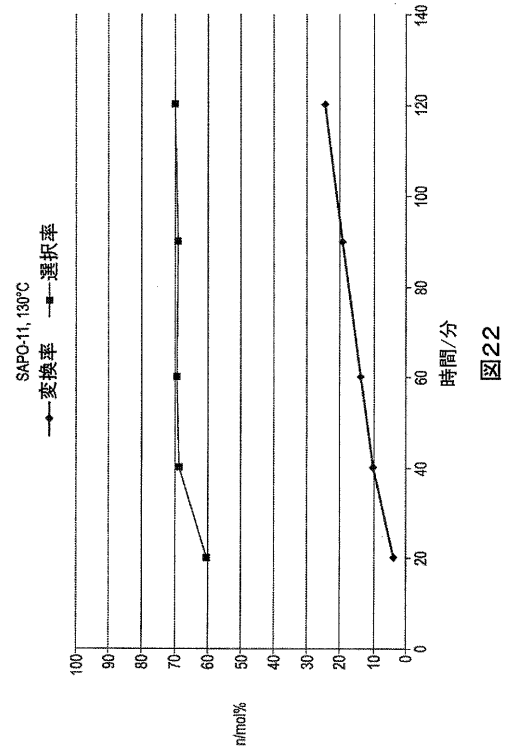


図22

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成29年4月28日 (2017.4.28)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

I Z A 骨格構造コード F A U を有するケイ素含有アルミノリン酸塩を含む触媒の存在下、液相でオキシムを反応させてラクタムを製造する工程を含むベックマン転位反応を行う方法。

フロントページの続き

- (71)出願人 510004240
ユニバーシティー・オブ・サザンプトン
イギリス国 サザンプトン エスオー 17 1 ビージェイ, センター・フォー・エンタープライズ
・アンド・イノベーション, ビルディング 27
- (74)代理人 100140109
弁理士 小野 新次郎
- (74)代理人 100118902
弁理士 山本 修
- (74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹
- (74)代理人 100120112
弁理士 中西 基晴
- (74)代理人 100129311
弁理士 新井 規之
- (72)発明者 レヴィ, アラン・ビー
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウェル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー
- (72)発明者 ラジャ, ロバート
イギリス国 サザンプトン エスオー 17 1 ビージェイ, センター・フォー・エンタープライズ
・アンド・イノベーション, ビルディング 27, ユニバーシティー・オブ・サザンプトン
- (72)発明者 ボッター, マシュー・イー
イギリス国 サザンプトン エスオー 17 1 ビージェイ, センター・フォー・エンタープライズ
・アンド・イノベーション, ビルディング 27, ユニバーシティー・オブ・サザンプトン
- Fターム(参考) 4C034 DE03
4G169 AA02 BA07A BA07B CB41 CB59 CB67 CB72 CB77 EC27 ZA03A
ZA14B ZA41A ZA41B ZA43B
4H039 CH90

【外国語明細書】

2017200906000001.pdf