

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-518481

(P2025-518481A)

(43)公表日 令和7年6月17日(2025.6.17)

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
 C 0 1 B 39/48 (2006.01) C 0 1 B 39/48 4 G 0 7 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全21頁)

(21)出願番号	特願2024-565989(P2024-565989)	(71)出願人	503148834
(86)(22)出願日	令和5年5月8日(2023.5.8)		シェブロン ユー . エス . エー . インコ
(85)翻訳文提出日	令和6年11月7日(2024.11.7)		ーポレイテッド
(86)国際出願番号	PCT/IB2023/054734		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9
(87)国際公開番号	WO2023/218312		4 5 8 3、サン・ラモン、ボリンジャー
(87)国際公開日	令和5年11月16日(2023.11.16)		・キャニオン・ロード 6 0 0 1
(31)優先権主張番号	17/739,301	(74)代理人	110000855
(32)優先日	令和4年5月9日(2022.5.9)		弁理士法人浅村特許事務所
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	リユー、クリストファー マイケル
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES, FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV 最終頁に続く		アメリカ合衆国 9 4 5 8 3 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
		F ターム(参考)	4G073 BA02 BA63 BA69 BA75 BA80 BB03 BB44 BD21 CZ41 CZ56 FB28 FB50 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウム含有C I T - 1 3及びC I T - 1 5モレキュラーシーブの合成

(57)【要約】

フレームワーク構造にアルミニウムが組み込まれているモレキュラーシーブC I T - 1 3及びC I T - 1 5を調製するための方法を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブ C I T - 1 3 の合成方法であって、前記方法が、

(1)

(a) アルミニウム源、

(b) シリコン源、

(c) ゲルマニウム源、

(d) 1 , 2 - ジメチル - 3 - (3 - メチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - (3 - メチルベンジル) - イミダゾリウムカチオン、1 , 2 - ジメチル - 3 - (3 , 5 - ジメチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、及び 1 - メチル - 3 - (3 , 5 - ジメチルベンジル) - イミダゾリウムカチオンのうちの 1 つ以上を含む有機構造配向剤 (Q)、

(e) フッ化物イオン源、

(f) 水、ならびに

(g) * C T H フレームワーク型の結晶性モレキュラーシーブを含む、シード材を含む、反応混合物を調製し、

(2) 前記反応混合物を、前記アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブの結晶を形成する上で十分な結晶化条件に供する

ことを含む、前記合成方法。

【請求項 2】

前記反応混合物が、モル比に関して、以下の組成を有する、請求項 1 に記載のプロセス

【表 1】

$(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	35~500
$Q/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$	0.20~0.75
$F/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$	0.20~0.75
$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$	5~20

【請求項 3】

前記反応混合物が、モル比に関して、以下の組成を有する、請求項 1 に記載のプロセス

【表 2】

$(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$	50~165
$Q/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$	0.25~0.65
$F/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$	0.25~0.65
$\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$	5~15

【請求項 4】

前記アルミニウム源が、水和アルミナ、水酸化アルミニウム、アルカリ金属アルミン酸塩、アルミニウムアルコキシド、及び水溶性アルミニウム塩、ならびにそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記シリコン源が、コロイド状シリカ、ヒュームドシリカ、テトラアルキルオルトケイ

酸塩、アルカリ金属ケイ酸塩、沈降シリカ、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記アルミニウムとシリコンの両方の供給源がアルミノケイ酸塩ゾルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ゲルマニウム源が、酸化ゲルマニウム、硝酸ゲルマニウム、テトラアルコキシゲルマニウム化合物、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記シリコン源及び前記ゲルマニウム源が、1 ~ 10 の範囲の SiO_2 / GeO_2 のモル比で存在する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記シード材が、CIT - 13、NUD - 2、SAZ - 1、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択されるモレキュラーシープを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記シード材が、前記反応混合物中のシリカの重量の 0.1 ~ 10 % の量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記結晶化条件が、100 ~ 200 の温度、及び約 1 日 ~ 21 日の結晶化時間を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 12】

アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシープ CIT - 15 の合成方法であって、前記方法が、

(1)

(a) アルミニウム源、

(b) シリコン源、

(c) ゲルマニウム源、

(d) 1, 2 - ジメチル - 3 - (3 - メチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - (3 - メチルベンジル) - イミダゾリウムカチオン、1, 2 - ジメチル - 3 - (3, 5 - ジメチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、及び 1 - メチル - 3 - (3, 5 - ジメチルベンジル) - イミダゾリウムカチオンのうちの 1 つ以上を含む有機構造配向剤 (Q)、

30

(e) フッ化物イオン源、

(f) 水、ならびに

(g) * CTH フレームワーク型の結晶性モレキュラーシープを含む、シード材を含む、反応混合物を調製し、

(2) 前記反応混合物を、前記アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシープの結晶を形成する上で十分な結晶化条件に供し、

(3) ステップ (2) の生成物を回収し、か焼して、か焼アルミノゲルマノケイ酸塩 CIT - 13 モレキュラーシープを取得し、

40

(4) 前記か焼アルミノゲルマノケイ酸塩 CIT - 13 モレキュラーシープの少なくとも一部を脱ゲルマニウム化させて層間剥離 c f i 層を含むフィロケイ酸塩を得るのに十分な条件下で、前記か焼アルミノゲルマノケイ酸塩 CIT - 13 モレキュラーシープを水で処理し、

(5) 前記フィロケイ酸塩を回収し、前記フィロケイ酸塩をアルミノゲルマノケイ酸塩 CIT - 15 モレキュラーシープに転化するのに十分な条件下でか焼するステップを含む、前記合成方法。

【請求項 13】

ステップ (4) による前記処理を、50 ~ 180 の温度で実施する、請求項 12 に

50

記載の方法。

【請求項 14】

ステップ(4)による前記処理を、30分~72時間の時間にわたって実施する、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブCIT-13及びCIT-15の調製方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

モレキュラーシーブ(分子篩)とは、明確なX線回折(XRD)パターンによって示される規定の細孔構造を有する特徴的な結晶構造を有し、特定の化学組成を有する、商業的に重要な分類の材料である。

【0003】

モレキュラーシーブは、国際ゼオライト協会(International Zeolite Association)の構造委員会(Structure Commission)によって、ゼオライト命名法に関するIUPAC委員会(IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature)の規則に従って分類される。この分類に従って、構造が確立されているフレームワークタイプゼオライト及び他の結晶性微孔性結晶性材料は、固有の3文字コードが割り当てられ、例えば、「Atlas of Zeolite Framework Types」(Elsevier, Sixth Revised Edition, 2007)に記載されている。

20

【0004】

*CTHフレームワーク型モレキュラーシーブは、14員及び10員環によって境界を定められた細孔を有する2次元細孔系を有する無秩序材料である。*CTHフレームワーク型モレキュラーシーブの例としては、ゲルマノケイ酸塩CIT-13、NUD-2、及びSAZ-1が挙げられる。CIT-13などの超大孔モレキュラーシーブは、より大きな反応物及び生成物分子との反応を触媒する能力があるため、関心を集めている。

【0005】

30

ゲルマノケイ酸塩CIT-13は、Geリッチ二重4環(d4r)ユニットの二次元アレイによって架橋されたシリッチcfi層からなる。CIT-13ゲルマノケイ酸塩におけるGeリッチd4rユニットの不安定性により、CIT-13組成物のゲルマニウム含有量に応じて異なるリッチな化学的性質がもたらされる。米国特許出願公開第2017/0252729号では、ゲルマノケイ酸塩CIT-13から、10員環の細孔を有する一次元細孔系を有するモレキュラーシーブ材料であるCIT-15へのトポタクティック変換が開示されている。一次元の10員環細孔を有するモレキュラーシーブは、炭化水素原料の脱蠟用触媒または脱蠟用触媒成分として魅力的な特性を示している。

【0006】

しかしながら、CIT-13及びCIT-15などのゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブは、特定の炭化水素転化プロセスに実施可能なほど触媒活性が十分なわけではない。1つの重要な合成課題は、これらのモレキュラーシーブフレームワークにアルミニウム原子などの触媒活性部位を組み込むことである。

40

【0007】

したがって、本明細書において、CIT-13及びCIT-15のフレームワーク内にアルミニウムを導入するための方法を提供する。

【発明の概要】

【0008】

一態様では、アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブCIT-13の合成方法を提供し、この方法は、(1)(a)アルミニウム源、(b)シリコン源、(c)ゲルマニ

50

ウム源、(d) 1, 2 - ジメチル - 3 - (3 - メチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - (3 - メチルベンジル) - イミダゾリウムカチオン、1, 2 - ジメチル - 3 - (3, 5 - ジメチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、及び 1 - メチル - 3 - (3, 5 - ジメチルベンジル) - イミダゾリウムカチオンのうちの 1 つ以上を含む有機構造配向剤 (Q)、(e) フッ化物イオン源、(f) 水、ならびに (g) シード材 (このシード材は、* C T H フレームワーク型の結晶性モレキュラーシーブを含む) を含む反応混合物を調製し、(2) この反応混合物を、アルミノゲルマノケイ酸塩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供することを含む。

【0009】

別の態様では、アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブ C I T - 15 の合成方法を提供し、この方法は、(1) (a) アルミニウム源、(b) シリコン源、(c) ゲルマニウム源、(d) 1, 2 - ジメチル - 3 - (3 - メチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - (3 - メチルベンジル) - イミダゾリウムカチオン、1, 2 - ジメチル - 3 - (3, 5 - ジメチルベンジル) イミダゾリウムカチオン、及び 1 - メチル - 3 - (3, 5 - ジメチルベンジル) - イミダゾリウムカチオンのうちの 1 つ以上を含む有機構造配向剤 (Q)、(e) フッ化物イオン源、(f) 水、ならびに (g) シード材 (このシード材は、* C T H フレームワーク型の結晶性モレキュラーシーブを含む) を含む反応混合物を調製し、(2) この反応混合物を、アルミノゲルマノケイ酸塩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供し、(3) ステップ (2) の生成物を回収し、か焼して、か焼アルミノゲルマノケイ酸塩 C I T - 13 モレキュラーシーブを取得し、(4) か焼アルミノゲルマノケイ酸塩 C I T - 13 モレキュラーシーブの少なくとも一部を脱ゲルマニウム化させるのに十分な条件下で、か焼アルミノゲルマノケイ酸塩 C I T - 13 モレキュラーシーブを水で処理して、層間剥離 c f i 層を含むフィロケイ酸塩を取得し、(5) このフィロケイ酸塩を回収し、このフィロケイ酸塩をアルミノゲルマノケイ酸塩 C I T - 15 モレキュラーシーブに転化するのに十分な条件下でか焼するステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】実施例 1 で調製した A l - C I T - 13 の試料の粉末 X 線回折 (X R D) パターンである。

【0011】

【図 2】実施例 1 で調製した A l - C I T - 13 の試料の走査型電子顕微鏡 (S E M) 画像である。

【0012】

【図 3】実施例 5 で調製した A l - C I T - 15 の試料の粉末 X R D パターンである。

【0013】

【図 4】実施例 5 で調製した A l - C I T - 15 の試料の S E M 画像である。

【0014】

【図 5】P d 交換 A l - C I T - 15 触媒での n - デカン水素転化についての温度に対する転化率または収率のグラフである。

【0015】

【図 6】P d 交換 A l - C I T - 15 触媒での n - デカン水素転化についての転化率に対する収率のグラフである。

【0016】

【図 7】P d 交換 A l - C I T - 15 触媒での n - デカン水素転化についてのイソ - C 10 生成物分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

用語集

「アルミノゲルマノケイ酸塩」という用語は、アルミナ、ゲルマニウム、及びシリカで

10

20

30

40

50

構築されたフレームワーク（すなわち、 AlO_4 、 GeO_4 、及び SiO_4 の四面体ユニットの繰り返し）を有するゼオライトを意味する。

【0018】

「フレームワークタイプ」という用語は、「Atlas of Zeolite Framework Types」に、Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, 及びD. H. Olson (Elsevier, Sixth Revised Edition, 2007) によって記載された意味で用いられる。

【0019】

「ゾル」という用語は、液体中のコロイド状（すなわち、粒子直径が1マイクロメートル未満）の固体粒子の分散を意味する。

【0020】

「 SiO_2/Al_2O_3 モル比」という用語は、「SAR」と略される場合がある。

【0021】

アルミノゲルマノケイ酸塩 CIT-13 (Al-CIT-13) の合成

アルミノゲルマノケイ酸塩モレキュラーシーブ CIT-13 は、(1) (a) アルミニウム源、(b) シリコン源、(c) ゲルマニウム源、(d) 1, 2-ジメチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウムカチオン、及び1, 2-ジメチル-3-(3, 5-ジメチルベンジル)イミダゾリウムカチオンのうちの1つ以上を含む有機構造配向剤、(e) フッ化物イオン源、(f) 水、ならびに (g) シード材（このシード材は、*CTHフレームワークトポロジーの結晶性モレキュラーシーブを含む）を含む反応混合物を調製し、(2) この反応混合物を、アルミノゲルマノケイ酸塩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供することによって合成することができる。

【0022】

この反応混合物は、モル比に関して、表1に記載の範囲内の組成を有し得る。

【表1】

表1

反応物質	最大	通常
$(SiO_2+GeO_2)/Al_2O_3$	35~500	50~165
$Q/(SiO_2+GeO_2)$	0.20~0.75	0.25~0.65
$F/(SiO_2+GeO_2)$	0.20~0.75	0.25~0.65
$H_2O/(SiO_2+GeO_2)$	5~20	5~15

【0023】

適切なアルミニウム源としては、水和アルミナ、水酸化アルミニウム、アルカリ金属アルミン酸塩、アルミニウムアルコキシド（例えば、アルミニウムイソプロポキシド）、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。

【0024】

適切なシリコン源としては、コロイドシリカ、ヒュームドシリカ、アルカリ金属ケイ酸塩（例えば、ケイ酸ナトリウム）、テトラアルキルオルトケイ酸塩（例えば、テトラエチルオルトケイ酸塩）、及び沈降シリカが挙げられる。

【0025】

アルミノケイ酸塩ゾルなどのアルミニウムとシリコンの複合源も使用することができる。適切なアルミノケイ酸塩ゾルは、Ecolab CompanyであるNALCO Waterから入手することができる。アルミノケイ酸塩ゾルは、ケイ素及びアルミニウムの単独のまたは主要な供給源として使用され得る。「主要な」という用語は、50モル%

10

20

30

40

50

(例えば、75モル%超、または90モル%超)を意味する。

【0026】

適切なゲルマニウム源としては、酸化ゲルマニウム、硝酸ゲルマニウム、及びテトラアルコキシゲルマニウム化合物(例えば、テトラエトキシゲルマニウム)が挙げられる。

【0027】

いくつかの態様では、酸化ケイ素及び酸化ゲルマニウムは、1~10の範囲(例えば、3~8)のSiO₂/GeO₂のモル比で反応混合物中に存在する。

【0028】

有機構造配向剤(Q)は、それぞれ以下の構造(1)、(2)、(3)、及び(4)で表される1,2-ジメチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(3,5-ジメチルベンジル)イミダゾリウムカチオン、及び1-メチル-3-(3,5-ジメチルベンジル)イミダゾリウムカチオンのうちの1つ以上を含む。

10

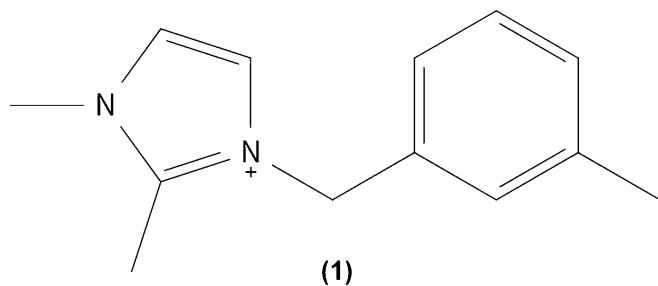
20

30

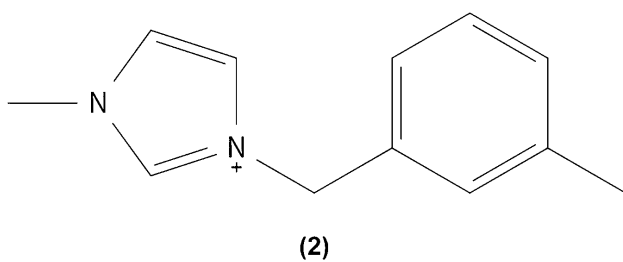
40

50

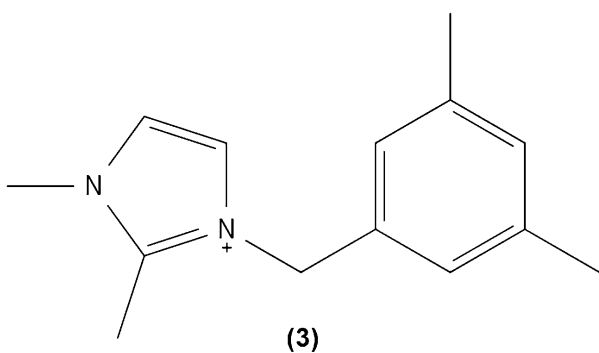
【化 1】



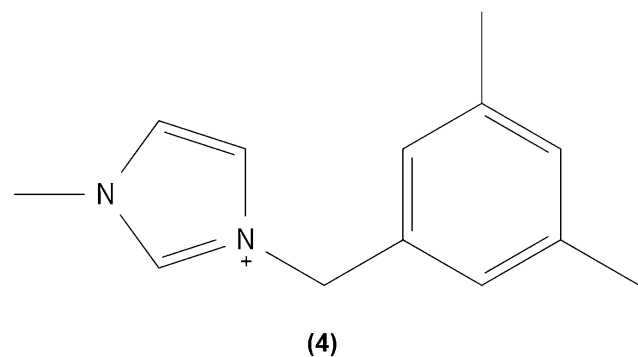
10



20



30



40

【0029】

Qの適切な供給源としては、関連する第四級アンモニウム化合物（複数可）の水酸化物、塩化物、臭化物、及び/または他の塩が挙げられる。

【0030】

適切なフッ化物イオン源としては、HF、NH₄F、及びNH₄HF₂が挙げられる。

【0031】

シード材は、*CTH型フレームワーク構造を有する任意のモレキュラーシーブ材料を含み得る。シード材は、CIT-13、NUD-2、SAZ-1、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択されるモレキュラーシーブを含み得る。いくつかの態様では

50

、シード材は、C I T - 1 3 を含む。シード材は、反応混合物中に使用されるシリカの重量の 0 . 1 ~ 1 0 % の量で添加することができる。

【 0 0 3 2 】

この反応混合物は、任意の考えられる手段によって調製することができるが、攪拌 (a g i t a t i o n) 、好ましくは攪拌 (s t i r r i n g) による混合が好ましい。この反応混合物は、バッチモード、連続モード、または半連続モードで調製することができる。

【 0 0 3 3 】

この反応混合物は、溶液、コロイド分散液、ゲル、またはペーストの形態とすることができるが、ゲルが好ましい。

10

【 0 0 3 4 】

反応混合物からの所望のモレキュラーシーブの結晶化は、1 0 0 ~ 2 0 0 の温度に維持された対流オープンに入れられた、例えば、ポリプロピレンジャーまたはテフロンライニングまたはステンレス鋼オートクレーブなどの適切な反応容器内で静的または攪拌条件下で、結晶化が起こるのに十分な期間 (例えば、約 1 日 ~ 3 0 日、または 1 日 ~ 1 5 日) 行ってもよい。結晶化は通常、自発生圧力下で行われる。

【 0 0 3 5 】

所望のモレキュラーシーブ結晶が一旦形成されれば、遠心分離または濾過などの標準的な機械的分離技術によって固体生成物が反応混合物から分離され得る。回収した結晶を水洗浄し、次いで、数秒 ~ 数分 (例えば、急速乾燥の場合は 5 秒 ~ 1 0 分) または数時間 (例えば、7 5 ~ 1 5 0 でのオープン乾燥の場合は 4 時間 ~ 2 4 時間) 乾燥させ、合成されたままのモレキュラーシーブ結晶を取得する。乾燥させるステップは、真空下で実行しても、または大気圧で実行してもよい。

20

【 0 0 3 6 】

結晶化プロセスの結果として、回収された合成されたままの結晶性モレキュラーシーブ生成物は、その細孔構造内に、合成で使用された有機構造配向剤の少なくとも一部を含有する。

【 0 0 3 7 】

この有機構造配向剤は、か焼によって除去することができ、この場合、合成されたままのモレキュラーシーブを、空気もしくは酸素などの酸化雰囲気、窒素もしくは他の不活性ガスなどの中性雰囲気、または、水素などの還元雰囲気下で加熱する。この雰囲気は、乾燥していてもよく、または水を含んでいてもよい。

30

【 0 0 3 8 】

か焼で使用される温度は、か焼する材料中の成分に依存し、一般に、約 1 ~ 8 時間、4 0 0 ~ 9 0 0 である。いくつかの場合では、か焼は 1 2 0 0 の温度まで実行される。本明細書に記載の方法を伴う用途では、か焼は一般に、4 0 0 ~ 7 0 0 の温度で約 1 ~ 8 時間、好ましくは 4 0 0 ~ 6 5 0 の温度で約 1 ~ 4 時間行われる。

【 0 0 3 9 】

合成されたままの形態またはか焼形態では、A l - C I T - 1 3 は、3 5 ~ 5 0 0 (例えば、3 5 ~ 2 5 0、または 3 5 ~ 1 5 0、または 5 0 ~ 5 0 0、または 5 0 ~ 2 5 0、または 5 0 ~ 1 5 0) の範囲で、(S i O 2 + G e O 2) / A l 2 O 3 のモル比を有し得る。いくつかの態様では、S i O 2 / G e O 2 のモル比は、3 . 8 ~ 6 . 0 (例えば、3 . 8 ~ 5 . 4、または 3 . 8 ~ 5 . 0、または 4 . 0 ~ 6 . 0、または 4 . 0 ~ 5 . 0) の範囲であり得る。

40

【 0 0 4 0 】

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 4 6 7 7 1 号に示されているように、モレキュラーシーブ C I T - 1 3 は、6 . 4 5 (± 0 . 2) 、 7 . 1 8 (± 0 . 2) 、 1 2 . 8 5 (± 0 . 2) 、 1 8 . 2 6 (± 0 . 2) 、 1 8 . 3 6 (± 0 . 2) 、 1 8 . 6 3 (± 0 . 2) 、 2 0 . 7 8 (± 0 . 2) 、 2 1 . 5 5 (± 0 . 2) 、 2 3 . 3 6 (± 0 . 2) 、 2 4 . 5 5 (± 0 . 2) 、 2 6 . 0 1 (± 0 . 2) 、 及び 2 6 . 6 8 (± 0 . 2) ° 2 において

50

て特徴的なピークのうちの少なくとも5つを示す粉末XRDパターンを有すると記載され得る。いくつかの態様では、モレキュラーシーブは、これらの特徴的なピークのうちの6つ、7つ、8つ、9つ、または10個を示し得る。示された粉末XRDパターンは、標準的な技術によって決定した。放射線は、銅のK α ノダプレートであった。表または図中の回折パターン値のわずかな変動は、調製に使用される有機化合物の変動、及び試料間のシリカ対アルミナのモル比の変動にも起因し得る。これらのわずかな摂動にもかかわらず、調製時の状態とか焼後の状態の基本的な結晶構造は実質的に変化しないままである。

【0041】

アルミノゲルマノケイ酸塩CIT-15 (Al-CIT-15)の合成

所望により、本明細書に記載の通りに調製したか焼Al-CIT-13を、アルミノゲルマノケイ酸塩CIT-15モレキュラーシーブ(Al-CIT-15)に転化することができる。

10

【0042】

Al-CIT-13モレキュラーシーブを水で処理して、モレキュラーシーブの少なくとも一部を脱ゲルマニウム化させて、フィロケイ酸塩を生成してもよい。

【0043】

好ましくは、水は、無機酸、有機酸、またはそれらの塩を含有しない。無機酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、及びリン酸が挙げられる。有機酸の例としては、シュウ酸、ギ酸、酢酸、及びプロピオン酸が挙げられる。好ましくは、水は、無機塩基、有機塩基、またはそれらの塩を含有しない。無機塩基の例としては、アンモニア、ならびにアルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物及び炭酸塩が挙げられる。有機塩基の例としては、有機アミンが挙げられる。酸または塩基は、CIT-13モレキュラーシーブを脱アルミニウム化することができ、結果として得られる生成物の活性触媒特性に悪影響を与え得るため、脱ゲルマニウム化に水を使用することが重要である。

20

【0044】

得られるフィロケイ酸塩は、CIT-13の層間剥離から生じるシリコンリッチcfi層を含む二次元材料として説明され得るが、ゲルマニウムリッチd4rユニットが加水分解によって除去され、これに伴って、対応する表面シラノール(Si-OH)基が導入される。得られるフィロケイ酸塩は、(CIT-13フレームワークの)シロキシル化ケイ素リッチcfi層から本質的になるアルミノゲルマノケイ酸塩組成物としても説明され得る。いかなる理論にも束縛されることを意図するものではないが、本明細書に記載の変換は、一般に、これらのシリコンリッチcfi層の構造を保持し、また、出発物質と最終生成物では、これらのシリコンリッチcfi層が相互に結合される方法が異なっていると考えられる。

30

【0045】

これらのフィロケイ酸塩は、約6.9~約9.2、例えば7.0(± 0.2)~8.1(± 0.2) $^{\circ}$ 2の範囲における粉末XRDパターンの主要ピークによって特徴付けられ得る。この主要ピークは、それが由来するAl-CIT-13モレキュラーシーブの対応する主要ピークよりも角度が高い。フィロケイ酸塩におけるより高い2 $^{\circ}$ 角へのこのシフトは、d4rビルディングユニットの除去及びシリコンリッチcfi層のより密なパッキングと一致する。この主要ピークの絶対位置にいくらかの変動が認められ得る。このことは、ピークが積層された個々の層に起因し(すなわち、各層は回折パターンを提供するには不十分であり)、複数のフィロケイ酸塩層を積層することによってのみ回折パターンを見ることができるということが理解される場合に説明され得る。この場合、積層は、フィロケイ酸塩層の間に存在し得る微量の挿入不純物(例えば、水)に対して極めて敏感であるように思われ、これがパッキングに、ひいては回折ピーク的位置に影響を及ぼす。さらに、または代わりに、異なるレベルのシラノールペンダントがスタッキング距離に影響を与え得る。いずれの場合も、積層された層のd面間隔は、10.5オングストローム~11.5オングストロームの範囲である。

40

【0046】

50

フィロケイ酸塩は、少なくとも25（例えば、25～200、または25～100、または25～80、または25～60、または50～200、または50～100、または50～80、または50～60）の SiO_2 / GeO_2 モル比を有し得る。さらに、または代わりに、フィロケイ酸塩は、少なくとも50（例えば、50～1000、または50～800、または100～1000、または100～800、または200～1000、または225～800）の SiO_2 / Al_2O_3 モル比を有し得る。

【0047】

Al-CIT-13モレキュラーシーブを、約20～180（例えば、50～100、または60～100、または70～100、または80～100、または90～100）の範囲の温度で、水で処理してもよい。

10

【0048】

Al-CIT-13モレキュラーシーブを、30分～72時間（例えば、6～36時間、または18～30時間）の範囲の時間、水で処理してもよい。

【0049】

処理中のAl-CIT-13に対する水の重量比は、2：1～500：1またはそれ以上（例えば、5：1～500：1、または10：1～500：1、または50：1～500：1、100：1～500、または2：1～300：1、または5：1～300：1、または10：1～300：1、または50：1～300：1、または100：1～300：1）の範囲であり得る。

【0050】

Al-CIT-13を水で処理した後、得られたフィロケイ酸塩を懸濁液から分離してもよい。適切な分離方法に関して特定の制限は存在せず、あらゆる固液分離技術が考えられる。適切な分離方法としては、吸引濾過または加圧濾過などの濾過、遠心分離、及び噴霧乾燥または噴霧造粒などの急速乾燥が挙げられる。

20

【0051】

回収したフィロケイ酸塩を、洗浄ステップ及び/または乾燥に供することができる。

【0052】

任意の考えられる洗浄剤を使用することができる。使用してもよい洗浄剤としては、水、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール）、またはそれらの混合物が挙げられる。水、または水と少なくとも1つのアルコールとの混合物、好ましくは水とエタノールが好ましく、洗浄剤としては、水が特に好ましい。洗浄を適用する場合、洗浄水が、最大で1000mS/cm（例えば、最大で850mS/cm、または最大で700mS/cm）の導電率を有するまで洗浄プロセスを継続することが好ましい。

30

【0053】

適切な乾燥方法としては、バッチングまたは連続乾燥プロセスのいずれかとしての従来のオープンでの乾燥、噴霧乾燥もしくは噴霧造粒などの急速乾燥、フラッシュ乾燥、またはマイクロ波乾燥が挙げられる。乾燥は、工業用窒素、空気、希薄空気、または真空などの適切な雰囲気中、約20～200（例えば、80～190、または100～180）の範囲内の温度で実施してもよい。

【0054】

フィロケイ酸塩は、CIT-15を形成するためのトポタクティック〔（再）組織化及び（再）構築〕が可能である。

40

【0055】

Al-CIT-13を水で処理した後、得られたフィロケイ酸塩をか焼に供する。か焼時に、フィロケイ酸塩は、トポタクティック再編成を経て、アルミノゲルマノケイ酸塩CIT-15モレキュラーシーブを形成し得る。

【0056】

トポタクティック再編成は、現在生成されているフィロケイ酸塩などの末端シラノール基を含有する層状材料により生じ得る。か焼により、これらの末端シラノール基が縮合し、水を放出し、Si-O-Si結合が形成される。いかなる理論にも束縛されることを意

50

図するものではないが、フィロケイ酸塩からCIT-15への転化は、このメカニズムによって作動していると考えられる。

【0057】

か焼ステップは、様々な温度及び期間で実施してよい。通常のパークか焼温度は、350 ~ 925 以上（例えば、400 ~ 650 ）の範囲内に収まることが多い。

【0058】

か焼ステップは、30分~48時間（例えば、1~24時間、または1~12時間、または2~10時間、または3~8時間、または4~6時間）の範囲であってよい期間で実施してよい。

【0059】

か焼ステップは、不活性ガス（例えば、窒素）、酸素、空気、またはそれらの任意の混合物もしくは組み合わせを含むか焼ガス流中で実施してよい。いくつかの態様では、か焼ガス流は空気を含んでよく、一方、他の態様では、か焼ガス流は空気と窒素との混合物を含んでよい。さらに、特定の態様では、か焼ガス流は、窒素及び/またはアルゴンなどの不活性ガスであってよい。

10

【0060】

か焼ステップは、回転式か焼器、流動床か焼器、バッチ式オープンなどを含む任意の数の周知の装置内で実施してよい。

【0061】

米国特許出願公開第2017/0252729号に示されているように、モレキュラーシーブCIT-15は、8.15（±0.2）、10.13（±0.2）、12.80（±0.2）、16.25（±0.2）、19.03（±0.2）、19.97（±0.2）、20.33（±0.2）、23.79（±0.2）、23.91（±0.2）、24.10（±0.2）、24.63（±0.2）、25.77（±0.2）、26.41（±0.2）、27.75（±0.2）、34.7（±0.2）、及び37.78（±0.2）°2において特徴的なピークのうちの少なくとも5つを示す粉末XRDパターンを有すると記載され得る。別の実施形態では、モレキュラーシーブは、これらの特徴的なピークのうちの6つ、7つ、8つ、9つ、または10個を示し得る。

20

【0062】

本Al-CIT-15モレキュラーシーブは、少なくとも25（例えば、25~100、または25~80、または25~60、または40~100、または40~80、または40~60）のSiO₂/GeO₂モル比を有し得る。さらに、または代わりに、Al-CIT-15モレキュラーシーブは、少なくとも50（例えば、50~500、または50~200、または100~500、または100~200）のSiO₂/Al₂O₃モル比を有し得る。

30

【実施例】

【0063】

以下の例示的な実施例は非限定的であるものとする。

【0064】

実施例1

Al-CIT-13の合成

9.9gの1,2-ジメチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウム水酸化物(Q-OH)溶液(19.4%溶液)を23mLのTeflonライナーに加えた。0.37gの酸化ゲルマニウムを加え、混合物が透明になるまで攪拌した。2.75gのNALCO水アルミノケイ酸塩ゾル(SAR=131;水中31.2%シリカ-アルミナ固形物)を添加した。ライナーの上部に窒素气流を穏やかに吹き付けることにより過剰の水を蒸発させ、含水量を適切に調整した。次いで、0.37gのフッ化水素酸(48%)を添加した。最後に、0.03gのゲルマノケイ酸塩CIT-13の種晶を添加した。

40

【0065】

ゲルの最終的なモル比は下記の通りであった: 1 SiO₂: 0.0076 Al₂O

50

$3 : 0.25 \text{ GeO}_2 : 0.625 \text{ Q-OH} : 0.625 \text{ HF} : 12.5 \text{ H}_2\text{O}$ 。
【0066】

ライナーをステンレス製オートクレーブに移し、オートクレーブを160のオープンに入れ、43rpmで14日間回転させた。固体生成物を過剰量の脱イオン水で洗浄し、95のオープンで乾燥させた。

【0067】

乾燥させた生成物を粉末XRD及びSEMで分析した。生成物の粉末X線回折パターンは、図1に示されており、生成物が高純度のCIT-13相を含むことが示されている。SEM像は、図2に示されており、均一な結晶領域を示している。

【0068】

誘導結合プラズマ原子発光分析(ICP-AES)による測定で、合成されたままの生成物のSiO₂/Al₂O₃のモル比は130であり、SiO₂/GeO₂のモル比は5であった。

【0069】

実施例2

Al-CIT-13のか焼

合成されたままの実施例1の生成物を、マッフル炉内で、1/分の速度で550に加熱した空気流下にてか焼し、550で5時間保持し、冷却した後、粉末XRDによって分析した。粉末XRDパターンにより、この材料がか焼後、安定したままであったことが示された。

【0070】

か焼生成物は、ICP-AESによる測定で、SiO₂/Al₂O₃のモル比133及びSiO₂/GeO₂のモル比5を有していた。

【0071】

吸着質としてN₂を使用し、t-プロット法によって、か焼生成物を細孔容積分析に供した。この物質は、0.15cm³/gの細孔容積を示した。

【0072】

実施例3

Al-CIT-13の合成

8.35gの1,2-ジメチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウム水酸化物(Q-OH)溶液(19.4重量%)を23mLのTeflon(登録商標)ライナーに加え、続いて0.31gの酸化ゲルマニウムを加え、混合物を透明になるまで攪拌した。次いで、0.05gのアルミニウムイソプロポキシド、続いて2.50gのオルトケイ酸テトラエチルを添加した。ライナーの上部に窒素の気流を穏やかに吹き付けることにより、適切な量のエタノール、イソプロパノール、及び水を蒸発させた。正しいモル比が達成されたら、0.31gのHF(48重量%溶液)を加え、混合物をスパチュラで均質化した。次いで、0.02gのゲルマノケイ酸塩CIT-13の種晶を添加し、混合物をスパチュラで均質化した。ゲルのモル比は、1 SiO₂:0.01 Al₂O₃:0.25 GeO₂:0.625 Q-OH:0.625 HF:12.5 H₂Oであった。

【0073】

次いで、ライナーをステンレス製オートクレーブに入れ、43rpmで回転させながら14日間、160のオープン内で合成した。固体生成物を過剰量の脱イオン水で洗浄し、95のオープンで乾燥させた。

【0074】

回収された生成物は、粉末XRDによってCIT-13であると同定された。

【0075】

実施例4

Al-CIT-13の合成

9.09gの1,2-ジメチル-3-(3-メチルベンジル)イミダゾリウム水酸化物(Q-OH)溶液(19.4重量%)を23mLのTeflon(登録商標)ライナーに

10

20

30

40

50

加え、続いて0.34 gの酸化ゲルマニウムを加え、混合物を透明になるまで攪拌した。次いで、0.04 gのR e h e i s F 2 0 0 0水酸化アルミニウム(50% Al_2O_3)、続いて2.75 gのオルトケイ酸テトラエチルを添加した。ライナーの上部に窒素の気流を穏やかに吹き付けることにより、適切な量のエタノール、及び水を蒸発させた。正しいモル比が達成されたら、0.34 gのHF(48重量%溶液)を加え、混合物をスパチュラで均質化した。次いで、0.02 gのゲルマノケイ酸塩C I T - 1 3の種晶を添加し、混合物をスパチュラで均質化した。ゲルのモル比は、 $1 SiO_2 : 0.01 Al_2O_3 : 0.25 GeO_2 : 0.625 Q-OH : 0.625 HF : 12.5 H_2O$ であった。

【0076】

10

次いで、ライナーをステンレス製オートクレーブに入れ、43 rpmで回転させながら14日間、160 のオープン内で合成した。固体生成物を過剰量の水で洗浄し、95のオープンで乾燥させた。

【0077】

回収された生成物は、粉末XRDによってC I T - 1 3であると同定された。

【0078】

実施例5

A 1 - C I T - 1 5の合成

実施例2由来のか焼されたA 1 - C I T - 1 3試料0.1 gを、T e f l o nライニングF E Pボトル内の脱イオン水25 gに添加した。磁気攪拌子を加え、混合物を95の油浴中で24時間攪拌した。次いで、混合物を15,000 rpmで遠心分離し、液体をデカントした。固体生成物を真空オープン内にて室温で一晩乾燥させた。

20

【0079】

次いで、乾燥した生成物を、実施例2のようにか焼した。

【0080】

か焼した生成物を粉末XRD及びSEMで分析した。生成物の粉末X線回折パターンは、図3に示されており、生成物が高純度のC I T - 1 5相を含むことが示されている。SEM像は、図4に示されており、均一な結晶領域を示している。

【0081】

か焼生成物は、ICP-AESによる測定で、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比1.32及び SiO_2 / GeO_2 のモル比5.1を有していた。

30

【0082】

吸着質として N_2 を使用し、t-プロット法によって、か焼生成物を細孔容積分析に供した。モレキュラーシーブは、 $0.03 cm^3 / g$ の細孔容積を示した。

【0083】

か焼生成物の酸性部位密度を、n-プロピルアミンを使用した温度プログラム脱着によって特徴決定したところ、 $28 \mu mol H^+ / g$ であることが分かった。

【0084】

実施例6

触媒の調製

実施例5に従って調製したA 1 - C I T - 1 5を、硝酸パラジウム水溶液中で、約10のpHかつ0.5重量%のPd添加でイオン交換した。Pd交換されたゼオライトを、導電率が $50 \mu S / cm$ 未満になるまで脱イオン水で洗浄し、乾燥させた。次いで、ゼオライトを空气中、482 で3時間か焼した。

40

【0085】

実施例7

n-デカンの水素転化率

触媒試験のために、原料を予熱するために触媒の上流にアラングラムを充填した長さ23インチ×外径0.25インチのステンレス反応管の中央に、実施例6のPd触媒0.5 g(600での熱重量分析によって測定された脱水試料の重量)を充填した(全圧120

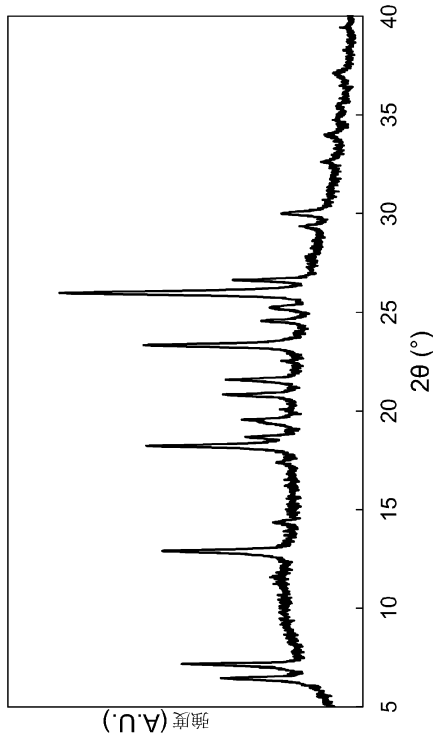
50

0 p s i g ; 1 気 圧 及 び 2 5 　 で 測 定 し た 場 合 の ダ ウ ン フ ロ ー 水 素 速 度 1 2 . 5 m L / 分 ; 及 び ダ ウ ン フ ロ ー 液 体 供 給 速 度 1 m L / 時 間) 。 最 初 に 、 触 媒 を 3 1 5 　 の 流 動 水 素 中 で 1 時 間 還 元 し た 。 反 応 は 5 0 0 ° F ~ 6 5 0 ° F の 温 度 で 実 施 し た 。 生 成 物 を 、 お よ そ 6 0 分 ごとに 1 回 、 オ ン ラ イ ン キ ャ ピ ラ リ ー ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー (G C) に よ っ て 分 析 し た 。 G C か ら の 生 デ ー タ を 、 自 動 デ ー タ 収 集 / 処 理 シ ス テ ム に よ っ て 収 集 し 、 炭 化 水 素 転 化 率 を 生 デ ー タ か ら 算 出 し た 。 転 化 率 は 、 n - デ カ ン が 反 応 し て 他 の 生 成 物 (イ ソ - C 1 0 を 含 む) を 生 成 す る 量 (m o l %) と し て 定 義 さ れ る 。 イ ソ - C 1 0 の 収 率 は 、 n - デ カ ン 以 外 の 生 成 物 の モ ル パ ー セ ン ト と し て 表 さ れ る 。 分 解 生 成 物 (C 1 0 未 満) の 収 率 は 、 分 解 生 成 物 に 転 化 し た n - デ カ ン の モ ル パ ー セ ン ト と し て 表 さ れ る 。 結 果 は 、 図 5 ~ 7 に 示 さ れ て い る 。 こ れ ら の 結 果 は 、 A 1 - C I T - 1 5 が 異 性 化 に つ い て 、 良 好 に 機 能 す る こ と を 示 し て い る 。

10

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



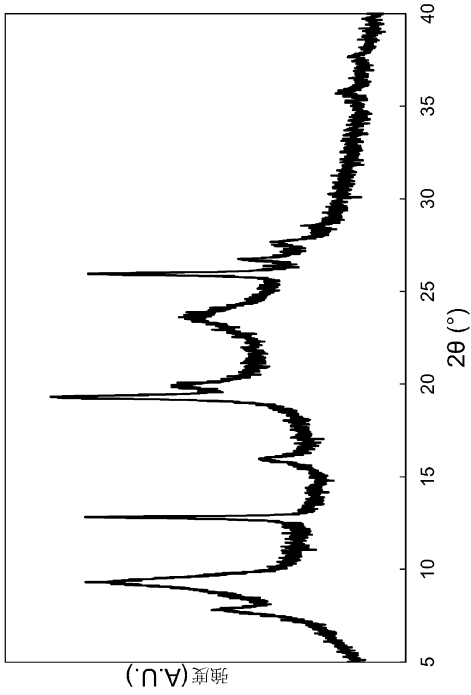
20

30

40

50

【 図 3 】



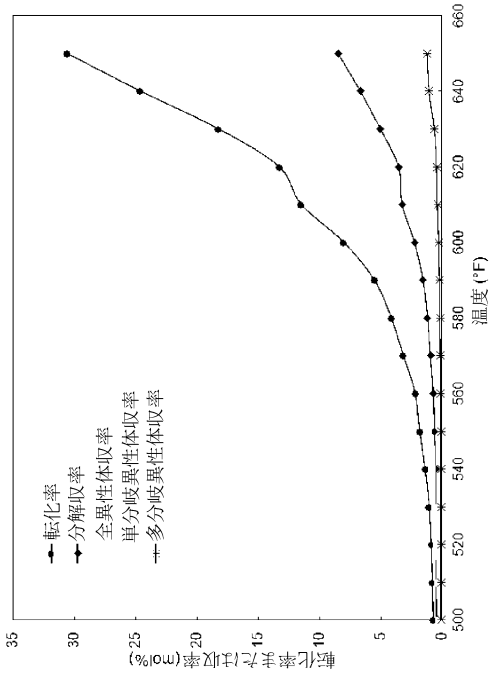
【 図 4 】



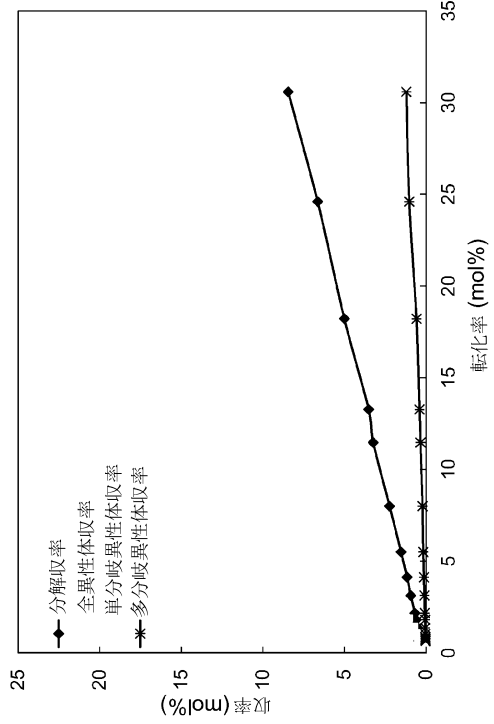
10

20

【 図 5 】



【 図 6 】

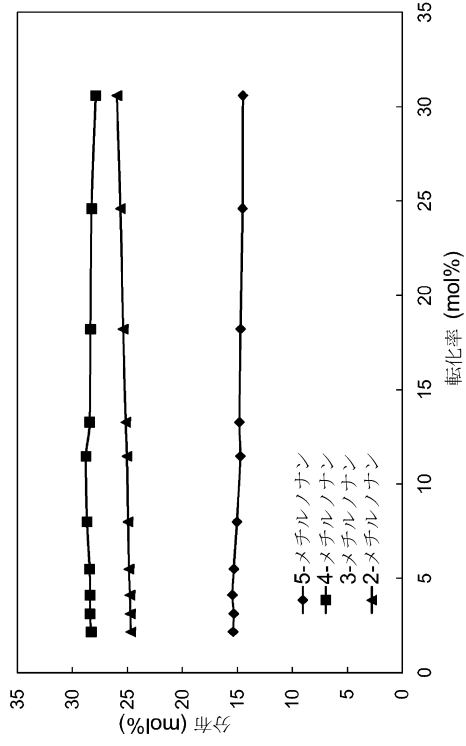


30

40

50

【 図 7 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/054734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C01B39/48 C01B39/06 C01B39/02		
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 10 821 431 B1 (CHEVRON USA INC [US]) 3 November 2020 (2020-11-03) claims 1-9; examples 1-4 -----	1-14
X	Hun Jong ET AL: "I. Shape Selectivity of Small-pore Molecular Sieves for the Methanol-to-Olefins Reaction And II. Synthesis and Topotactic Transformation of Germanosilicate CIT-13 Thesis by", , 22 March 2019 (2019-03-22), XP055733600, Retrieved from the Internet: URL:https://resolver.caltech.edu/CaltechTH ESIS:06072019-032220561 page 102, paragraph 2 - page 104, paragraph 1; figure 6.7; table 1B ----- -/--	1,4-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 29 September 2023	Date of mailing of the international search report 10/10/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Sevillano Rodriguez	

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/054734

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JONG HUN KANG ET AL: "Synthesis and Characterization of CIT-13, a Germanosilicate Molecular Sieve with Extra-Large Pore Openings", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 28, no. 17, 30 August 2016 (2016-08-30), pages 6250-6259, XP055435166, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02468 page 6251, right-hand column, paragraph 4 - page 6252, left-hand column, paragraph 1 -----</p>	1-11

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2023/054734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 10821431	B1	03-11-2020	CN 113710618 A
			EP 3956263 A1
			JP 2022529646 A
			KR 20210151870 A
			US 2020330973 A1
			WO 2020212795 A1
			26-11-2021
			23-02-2022
			23-06-2022
			14-12-2021
			22-10-2020
			22-10-2020

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . テフロン

Fターム (参考)

FC12 FC19 FD01 FD02 FD12 FD23 GA01 UA04