

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】令和 2 年 6 月 18 日 (2020.6.18)

【公表番号】特表 2019-516655 (P2019-516655A)

【公表日】令和 1 年 6 月 20 日 (2019.6.20)

【年通号数】公開・登録公報 2019-023

【出願番号】特願 2018-559877 (P2018-559877)

【国際特許分類】

C 0 1 B 39/48 (2006.01)

B 0 1 J 29/74 (2006.01)

【F I】

C 0 1 B 39/48

B 0 1 J 29/74 Z

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 4 月 27 日 (2020.4.27)

【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】

結晶化度が少なくとも 80% であり、かつ Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、W、Re、Co、Ni、Zn、Cr、Mn、Ce、Ga およびこれらの組合せから成る群より選択される少なくとも 1 種の触媒金属を、ゼオライトの質量を基準として少なくとも 0.01 質量% 含む、小細孔径の合成ゼオライトであって、少なくとも 80% の前記触媒金属がゼオライト内にカプセル化されており、前記ゼオライトがアルミノシリケートである場合、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 6 超 : 1 である、小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項 2】

CHA、AEI、AFX、RHO、KFI または LTA の骨格タイプのゼオライトである、請求項 1 に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項 3】

シリケート、アルミノシリケートおよびボロシリケートから成る群より選択され、前記ゼオライトが Si および Al を含む場合、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 10 超 : 1 である、請求項 1 または 2 に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項 4】

Cu、Fe、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta およびこれらの組合せから成る群より選択される遷移金属を、少なくとも 0.01 質量% さらに含み、前記遷移金属が骨格外金属である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項 5】

前記触媒金属が粒子の形態で存在し、数で少なくとも 80% の前記粒子は、TEM で測定した最大寸法が 4 nm 未満である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項 6】

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が、12 超 : 1 であるシリケートまたはアルミノシリケートであり、前記触媒金属が、Pt、Rh、Pd および Au ならびにこれらの組合せから成る群より選択され、ゼオライトが、CHA、AEI、AFX、RHO、KFI または LTA

Aの骨格タイプのゼオライトである、請求項1～5のいずれか1項に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項7】

SiO_2 ： Al_2O_3 のモル比が、12超：1であるシリケートまたはアルミノシリケートであり、前記触媒金属が、Pt、Pdおよび／またはRhから成る群より選択され、ゼオライトが、CHAまたはAFXの骨格タイプのゼオライトである、請求項1～6のいずれか1項に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項8】

合成したままの形態にあり、有機構造指向剤（OSDA）をさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項9】

請求項8に記載の小細孔径のゼオライトをか焼工程にかけることで得られたか焼形態にある、請求項1～7のいずれか1項に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

【請求項10】

a) 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる合成混合物と少なくとも1種の触媒金属前駆体とを含む反応混合物を用意する工程であり、前記触媒金属前駆体は、N含有配位子、O含有配位子、S含有配位子およびP含有配位子から成る群より選択される配位子Lで安定化された金属錯体を含む、工程、

b) 前記反応混合物を結晶化条件で加熱し、前記小細孔径の合成ゼオライトの結晶を形成する工程、および

c) 前記小細孔径の合成ゼオライトの前記結晶を前記反応混合物から回収する工程を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の小細孔径の合成ゼオライトを製造する方法。

【請求項11】

前記配位子Lが、 NH_3 およびエチレンジアミンから成る群より選択されるN含有配位子であり、前記触媒金属前駆体が、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Re}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{O}_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ から成る群より選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる前記合成混合物が、四価元素Xの供給源を含み、かつ三価元素Yの供給源を含んでいてもよく、前記触媒金属前駆体（金属換算）：前記合成混合物中の $(\text{XO}_2 + \text{YO}_3)$ のモル比が、0.00001～0.015の範囲にある、請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】

a) 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる合成混合物と、少なくとも1種のアンカー剤と、少なくとも1種の触媒金属前駆体とを含む反応混合物を用意する工程であり、前記アンカー剤が、少なくとも1つのアミン基および／またはチオール基と少なくとも1つのアルコキシシラン基とを含み、前記触媒金属前駆体が、前記アンカー剤の少なくとも1つのアミン基および／またはチオール基と交換可能な少なくとも1つの配位子を含む、工程、

b) 前記反応混合物を結晶化条件で加熱し、前記小細孔径の合成ゼオライトの結晶を形成する工程、および

c) 前記小細孔径の合成ゼオライトの前記結晶を前記反応混合物から回収する工程を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の小細孔径の合成ゼオライトを製造する方法。

【請求項14】

前記アンカー剤が、 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_x-\text{Si}-(\text{OR})_3$ （式中、 $x=1\sim5$ であり、

R = C₁ - C₄アルキルである) の構造のチオールまたは H₂N - (CH₂)_x - Si - (OR)₃ (式中、x = 1 ~ 5 であり、R = C₁ - C₄アルキルである) の構造のアミンであり、前記触媒金属前駆体が、H₂PtCl₆、H₂PtBr₆、Pt(NH₃)₄Cl₂、Pt(NH₃)₄(NO₃)₂、RuCl₃ · xH₂O、RuBr₃ · xH₂O、RhCl₃ · xH₂O、Rh(NO₃)₃ · 2H₂O、RhBr₃ · xH₂O、PdCl₂ · xH₂O、Pd(NH₃)₄Cl₂、Pd(NH₃)₄B₄O₇、Pd(NH₃)(NO₃)₂、AuCl₃、HAuBr₄ · xH₂O、HAuCl₄、HAu(NO₃)₄ · xH₂O、Ag(NO₃)₂、ReCl₃、Re₂O₇、OsCl₃、OsO₄、IrBr₃ · 4H₂O、IrCl₂、IrCl₄、IrCl₃ · xH₂O および IrBr₄ から成る群より選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる前記合成混合物が、四価元素 X の供給源を含み、かつ三価元素 Y の供給源を含んでいてもよく、アンカー剤：(XO₂ + Y₂O₃) のモル比が、0.001 ~ 0.02 の範囲にあり、触媒金属前駆体（金属換算）：(XO₂ + Y₂O₃) のモル比が、0.0001 ~ 0.001 の範囲にある、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

吸着剤または触媒としての、活性形態の請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の小細孔径の合成ゼオライトの使用。

【請求項 17】

有機化合物を含む供給原料を転化させて転化生成物にする方法であって、有機化合物の転化条件で、前記供給原料と、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の小細孔径の合成ゼオライトを含む触媒とを接触させる工程を含む、方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0098】

実施形態 29：実施形態 13 に記載の合成したままの形態にある小細孔径の合成ゼオライトまたは実施形態 15 から 23 までのいずれか 1 つに記載の方法において回収された小細孔径の合成ゼオライト結晶をか焼工程にかけることを含む、実施形態 14 に記載のか焼形態にある小細孔径の合成ゼオライトを製造する方法。

実施形態 30：少なくとも 1 時間にわたり 500℃以上の温度でか焼工程を実施する、実施形態 29 に記載の方法。

実施形態 31：吸着剤または触媒としての、活性形態の実施形態 1 から 14 までのいずれか 1 つに記載の小細孔径の合成ゼオライトの使用。

実施形態 32：有機化合物を含む供給原料を転化させて転化生成物にする方法であって、有機化合物の転化条件で、前記供給原料と、実施形態 1 から 14 までのいずれか 1 つに記載の小細孔径の合成ゼオライトを含む触媒とを接触させる工程を含む、方法。

実施形態 33：水素化法である、実施形態 32 に記載の方法。

次に、本発明のまた別の好ましい態様を示す。

1. 結晶化度が少なくとも 80% であり、かつ Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、W、Re、Co、Ni、Zn、Cr、Mn、Ce、Ga およびこれらの組合せから成る群より選択される少なくとも 1 種の触媒金属を、ゼオライトの質量を基準として少なくとも 0.01 質量% 含む、小細孔径の合成ゼオライトであって、少なくとも 80% の前記触媒金属がゼオライト内にカプセル化されており、前記ゼオライトがアルミノシリケートである場合、前記アルミノシリケートは、SiO₂ : Al₂O₃ のモル比が 6 超 : 1 である、小細孔径の合成ゼオライト。

2. 8 員環ゼオライト、好ましくは、AEI、AFT、AFX、CHA、CDO、DDR、EDI、ERI、IHW、ITE、ITW、KFI、MER、MTF、MWF、LE

V、LTA、PAU、PWY、RHO、SFWまたはUFIの骨格タイプの8員環ゼオライト、より好ましくは、CHA、AEI、AFX、RHO、KFIまたはLTAの骨格タイプの8員環ゼオライト、最も好ましくは、CHAまたはAFXの8員環ゼオライトである、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

3. ゼオライト骨格が、Si、Al、P、As、Ti、Ge、Sn、Fe、B、Ga、BeおよびZnから成る群より選択される1種または複数の元素を含有し、好ましくは、ゼオライト骨格が、Si、Ge、SnおよびTiから成る群より選択される少なくとも1種の四価元素Xを含有し、かつAl、B、FeおよびGaから成る群より選択される少なくとも1種の三価元素Yを含有していてもよく、より好ましくは、ゼオライト骨格が、少なくともSiを含有し、かつAlおよび／またはBを含有していてもよく、最も好ましくは、前記ゼオライト骨格が、少なくともSiを含有し、かつAlを含有していてもよい、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

4. シリケート、アルミノシリケートおよびボロシリケートから成る群より選択される、好ましくは、シリケートおよびアルミノシリケートから成る群より選択される、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

5. SiおよびAlを含有し、かつ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が、8超：1、好ましくは10超：1、より好ましくは12超：1、特に30超：1、より詳細には100超：1、最も詳細には150超：1である、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

6. Cu、Fe、Ti、Zr、Nb、Hf、Taおよびこれらの組合せから成る群より選択される遷移金属を、少なくとも0.01質量%さらに含み、前記遷移金属が骨格外金属である、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

7. 少なくとも90%の前記触媒金属が前記ゼオライト内にカプセル化されている、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

8. 前記触媒金属が、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Reおよびこれらの組合せから成る群より選択される、好ましくは、Pt、Pdおよび／またはRhである、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

9. 前記触媒金属が粒子の形態で存在し、数で少なくとも80%の前記粒子は、TEMで測定した最大寸法が4nm未満である、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

10. $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が、6超：1、好ましくは12超：1、特に30超：1であるシリケートまたはアルミノシリケートであり、前記触媒金属が、Pt、Rh、PdおよびAuならびにこれらの組合せから成る群より選択され、好ましくは、Pt、Pdおよび／またはRhであり、ゼオライトが、CHA、AEI、AFX、RHO、KFIまたはLTA、好ましくはCHAまたはAFXの骨格タイプのゼオライトである、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

11. 合成したままの形態にあり、構造指向剤(SDA)、特に有機構造指向剤(OSDA)をさらに含む、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

12. 上記11に記載の小細孔径のゼオライトをか焼工程にかけることで得られたか焼形態にある、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライト。

13. a) 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる合成混合物と少なくとも1種の触媒金属前駆体とを含む反応混合物を用意する工程であり、前記触媒金属前駆体は、N含有配位子、O含有配位子、S含有配位子およびP含有配位子から成る群より選択される配位子Lで安定化された金属錯体を含む、工程、

b) 前記反応混合物を結晶化条件で加熱し、前記小細孔径の合成ゼオライトの結晶を形成する工程、および

c) 前記小細孔径の合成ゼオライトの前記結晶を前記反応混合物から回収する工程を含む、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライトを製造する方法。

14. 前記配位子Lが、 NH_3 およびエチレンジアミンから成る群より選択されるN含有配位子である、上記13に記載の方法。

15. 前記触媒金属前駆体が、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$

l_3 、 $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 、 $[Re(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2O_2]Cl$ 、 $[Ag(NH_2CH_2CH_2NH_2)]NO_3$ 、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $[Ir(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $[Ir(NH_3)_6](NO_3)_3$ 、 $[Ir(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$ から成る群より選択される、上記13に記載の方法。

16. 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる前記合成混合物が、四価元素Xの供給源を含み、かつ三価元素Yの供給源を含んでいてもよく、前記触媒金属前駆体（金属換算）：前記合成混合物中の $(XO_2 + Y_2O_3)$ のモル比が、0.00001～0.015の範囲にある、上記13に記載の方法。

17. a) 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる合成混合物と、少なくとも1種のアンカー剤と、少なくとも1種の触媒金属前駆体とを含む反応混合物を用意する工程であり、前記アンカー剤が、少なくとも1つのアミン基および／またはチオール基と少なくとも1つのアルコキシシラン基とを含み、前記触媒金属前駆体が、前記アンカー剤の少なくとも1つのアミン基および／またはチオール基と交換可能な少なくとも1つの配位子を含む、工程、

b) 前記反応混合物を結晶化条件で加熱し、前記小細孔径の合成ゼオライトの結晶を形成する工程、および

c) 前記小細孔径の合成ゼオライトの前記結晶を前記反応混合物から回収する工程を含む、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライトを製造する方法。

18. 前記アンカー剤が、 $HS-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$ （式中、 $x=1\sim5$ であり、 $R=C_1-C_4$ アルキルである）の構造のチオールである、上記17に記載の方法。

19. 前記アンカー剤が、 $H_2N-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$ （式中、 $x=1\sim5$ であり、 $R=C_1-C_4$ アルキルである）の構造のアミンである、上記17に記載の方法。

20. 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる前記合成混合物が、四価元素Xの供給源を含み、かつ三価元素Yの供給源を含んでいてもよく、アンカー剤： $(XO_2 + Y_2O_3)$ のモル比が、0.001～0.02の範囲にある、上記17に記載の方法。

21. 前記小細孔径の合成ゼオライトの骨格を形成することができる前記合成混合物が、四価元素Xの供給源を含み、かつ三価元素Yの供給源を含んでいてもよく、触媒金属前駆体（金属換算）： $(XO_2 + Y_2O_3)$ のモル比が、0.0001～0.001の範囲にある、上記17に記載の方法。

22. 前記触媒金属前駆体が、 H_2PtCl_6 、 H_2PtBr_6 、 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 、 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 、 $RuBr_3 \cdot xH_2O$ 、 $RhCl_3 \cdot xH_2O$ 、 $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ 、 $RhBr_3 \cdot xH_2O$ 、 $PdCl_2 \cdot xH_2O$ 、 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 、 $Pd(NH_3)_4B_4O_{10}$ 、 $Pd(NH_3)(NO_3)_2$ 、 $AuCl_3$ 、 $HAuBr_4 \cdot xH_2O$ 、 $HAuCl_4$ 、 $HAu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ 、 $Ag(NO_3)_2$ 、 $ReCl_3$ 、 Re_2O_7 、 $OsCl_3$ 、 OsO_4 、 $IrBr_3 \cdot 4H_2O$ 、 $IrCl_2$ 、 $IrCl_4$ 、 $IrCl_3 \cdot xH_2O$ および $IrBr_4$ から成る群より選択され、 x が1～18である、上記17に記載の方法。

23. 吸着剤または触媒としての、活性形態の上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライトの使用。

24. 有機化合物を含む供給原料を転化させて転化生成物にする方法であって、有機化合物の転化条件で、前記供給原料と、上記1に記載の小細孔径の合成ゼオライトを含む触媒とを接触させる工程を含む、方法。