

【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1月23日(2020.1.23)

【公表番号】特表2019-502629(P2019-502629A)  
 【公表日】平成31年1月31日(2019.1.31)  
 【年通号数】公開・登録公報2019-004  
 【出願番号】特願2018-529266(P2018-529266)  
 【国際特許分類】

C 0 1 B 39/48 (2006.01)

B 0 1 J 29/86 (2006.01)

【F I】

C 0 1 B 39/48

B 0 1 J 29/86 Z

【手続補正書】

【提出日】令和1年12月5日(2019.12.5)

【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】

骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を調製する方法であって、  
 (i.1)ホウ素源、ケイ素源、及びBEA構造指向剤を含む水性合成混合物を用意するステップ  
 ;  
 (i.2)(i)で用意された合成混合物を、水熱プレ結晶化条件に供するステップ;  
 (i.3)スズ源を(i.2)から得られた混合物に添加するステップ;  
 (ii)(i.3)から得られた水性合成混合物を水熱結晶化条件に供し、その母液中に含まれる骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を得るステップ  
 を含む方法。

【請求項2】

(i.1)で用意された水性合成混合物の少なくとも99重量%、好ましくは少なくとも99.5重量%、より好ましくは少なくとも99.9重量%が、水、ホウ素源、ケイ素源、及び骨格型BEA構造指向剤からなり、(ii)で水熱結晶化条件に供された水性合成混合物の少なくとも99重量%、好ましくは少なくとも99.5重量%、より好ましくは少なくとも99.9重量%が、(i.3)から得られた混合物及びスズ源からなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

(i.2)に記載の水熱プレ結晶化条件が、100から200 の範囲内、好ましくは110から190 の範囲内、より好ましくは120から180 の範囲内の水熱プレ結晶化温度を含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

スズ源が、スズ(II)アルコキシド、スズ(IV)アルコキシド、有機酸のスズ(II)塩、有機酸のスズ(IV)塩、無機酸のスズ(II)塩、無機酸のスズ(IV)塩のうちの1つ以上、好ましくはSnCl<sub>4</sub>、酢酸Sn(IV)、Sn(IV)-tert-ブトキシド、SnBr<sub>4</sub>、SnF<sub>4</sub>、Sn(IV)-ビスアセチルアセトネートジクロリド;Sn(IV)-ビスアセチルアセトネートジプロミド、酢酸Sn(II)、Sn(II)-アセチルアセトネート、クエン酸Sn(II)、SnCl<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、SnI<sub>2</sub>、SnSO<sub>4</sub>のうちの1つ以上であり、スズ源が、好ましくはさらに酢酸Sn(II)又はSn(IV)-tert-ブトキシドを含み、より好ましくは酢酸Sn(II)又はSn(IV)-tert-ブトキシドであり;ホウ素源が、ホウ酸、ホウ

酸塩、ハロゲン化ホウ素、及び酸化ホウ素( $B_2O_3$ )のうちの1つ以上であり、ホウ素源が、好ましくはホウ酸を含み、より好ましくはホウ酸であり;ケイ素源が、ヒュームドシリカ及びコロイド状シリカのうちの1つ以上であり、ケイ素源が、好ましくはコロイド状シリカを含み、より好ましくはコロイド状シリカであり、ケイ素源が、より好ましくはアンモニア安定化コロイド状シリカを含み、より好ましくはアンモニア安定化コロイド状シリカであり;骨格型BEA構造指向剤が、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドを含み、好ましくはテトラエチルアンモニウムヒドロキシドである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

(i.1)で用意された水性合成混合物において、ケイ素に対するホウ素の重量比が、0.4:1から2.0:1の範囲内、好ましくは0.6:1から1.7:1の範囲内、より好ましくは0.9:1から1.4:1の範囲内であり;ケイ素に対する骨格型BEA構造指向剤の重量比が、0.10:1から0.30:1の範囲内、好ましくは0.15:1から0.27:1の範囲内、より好ましくは0.20:1から0.24:1の範囲内であり;(i.3)で用意された水性合成混合物において、ケイ素に対するスズの重量比が、0.005:1から0.1:1の範囲内、好ましくは0.01:1から0.06:1の範囲内、より好ましくは0.02:1から0.05:1の範囲内である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

(ii)に記載の水熱結晶化条件が、100から200 の範囲内、好ましくは110から190 の範囲内、より好ましくは120から180 の範囲内の水熱結晶化温度を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

(iii)好ましくは骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を洗浄剤で、好ましくは水で洗浄することを含む、骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料をその母液から分離するステップ;

(iv)(iii)から得られた骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を、60から200 の範囲内、好ましくは80から190 の範囲内、より好ましくは100から180 の範囲内の乾燥温度を好ましくは含む乾燥条件に供するステップ;

(v)(iv)から得られた骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を、400から700 の範囲内、好ましくは420から680 の範囲内、より好ましくは450から650 の範囲内の焼成温度を好ましくは含む焼成条件に供するステップ

をさらに含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

(vi)骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を脱ホウ素化に供し、脱ホウ素化スズ含有ゼオライト材料を得るステップをさらに含み、前記脱ホウ素化に供するステップは、好ましくは、

(vi.1)骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を酸で処理するステップ;

(vi.2)骨格型BEAを有する酸処理されたスズ含有ゼオライト材料を、洗浄剤で、好ましくは水で洗浄するステップ

を含み;又は、好ましくは、

(vi.1)骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を、酸を含有しない水で処理するステップ;

(vi.2)場合により、骨格型BEAを有する水処理されたスズ含有ゼオライト材料を、洗浄剤で、好ましくは水で洗浄するステップ

を含み;

(vi.1)に記載の処理するステップは、60から100 の範囲内、好ましくは80から100 の範囲内、より好ましくは90から100 の範囲内の、骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料を含む水性混合物の温度で行われる、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

(vii)骨格型BEAを有する脱ホウ素化スズ含有ゼオライト材料を、60から200 の範囲内、好ましくは80から190 の範囲内、より好ましくは100から180 の範囲内の乾燥温度を

好ましくは含む乾燥条件に供するステップ;

(viii)(vii)から得られた骨格型BEAを有する脱ホウ素化スズ含有ゼオライト材料を、400から700 の範囲内、好ましくは420から680 の範囲内、より好ましくは450から650 の範囲内の焼成温度を好ましくは含む焼成条件に供するステップをさらに含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか一項に記載の方法に従って得ることができる、又は得られる、骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料。

【請求項11】

骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料であって、元素スズとして、並びに骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料の総重量を基準として計算される0.5から10重量%の範囲内のスズ含量を有し、元素ホウ素として、並びに骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料の総重量を基準として計算される0.5から9重量%の範囲内のホウ素含量を有し、ゼオライト骨格の好ましくは少なくとも99重量%、より好ましくは少なくとも99.5重量%、より好ましくは少なくとも99.9重量%は、Sn、B、Si、O、及びHからなる、骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料。

【請求項12】

以下の特徴:

- DIN66131に従って決定される、少なくとも400m<sup>2</sup>/g、好ましくは400から600m<sup>2</sup>/gの範囲内、好ましくは450から550m<sup>2</sup>/gの範囲内のBET比表面積;
  - XRDに従って決定される、少なくとも50%、好ましくは少なくとも55%、より好ましくは55から85%の範囲内、より好ましくは60から85%の範囲内、より好ましくは65から85%の範囲内の結晶化度;
  - DIN66135に従って決定される、0.12から0.14cm<sup>3</sup>/gの範囲内の微小孔容積;
  - SEMに従って決定される、最大100nm、好ましくは5から100nmの範囲内の平均結晶サイズ;
  - UV-VISに従って決定される、200から220nmの範囲内に極大値を有する吸収バンド、及び場合により230から300nmの範囲内に極大値を有するさらなる吸収バンド;
  - 3550から3699cm<sup>-1</sup>の範囲内に極大値を有する第2のバンドの吸収極大値に対する、3700から3750cm<sup>-1</sup>の範囲内に極大値を有する第1のバンドの吸収極大値の比が、0.5から2.0の範囲内、好ましくは0.7から1.5の範囲内である、FT-IRスペクトル;
  - 水吸着-脱着等温線により決定される、少なくとも10重量%、好ましくは10から35重量%の範囲内、より好ましくは15から35重量%の範囲内、より好ましくは20から35重量%の範囲内の吸水率;
  - (8.0±0.1)°、(22.0±0.1)°、(23.0±0.1)°、(25.9±0.1)°、(27.3±0.1)°の2シータ回折角にピークを含むXRDスペクトル
- のうちの1つ以上をさらに特徴とする、請求項11に記載の骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料。

【請求項13】

骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料であって、元素スズとして、並びに骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料の総重量を基準として計算される0.5から10重量%の範囲内のスズ含量を有し、元素ホウ素として、並びに骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料の総重量を基準として計算される0から0.15重量%の範囲内のホウ素含量を有し、ゼオライト骨格の少なくとも99重量%、好ましくは少なくとも99.5重量%、より好ましくは少なくとも99.9重量%は、Sn、B、Si、O、及びHからなり、骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料は、好ましくは本明細書の参考例5において定義されるように、XRDに従って決定される少なくとも50%の結晶化度を有し、好ましくは本明細書の参考例4において定義されるように、水吸着-脱着等温線により決定される15から35重量%の範囲内の吸水率を有し、

好ましくは本明細書の参考例2において定義されるように、UV-VISに従って決定される、200から220nmの範囲内に極大値を有する吸収バンド、及び場合により230から300nmの範囲内に極大値を有するさらなる吸収バンドを有する、骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料。

【請求項14】

触媒活性材料としての、好ましくは二官能性触媒活性材料としての、より好ましくは触媒活性酸機能が触媒活性材料の触媒活性酸化還元機能と組み合わせられる反応における二官能性触媒活性材料としての、請求項11又は12に記載の骨格型BEAを有するスズ及びホウ素含有ゼオライト材料の使用。

【請求項15】

触媒活性材料としての、好ましくはバイヤー-ピリガー型酸化反応及びオッペナウアー型酸化反応を含む酸化反応、メルワイン-ポンドルフ-バーレー型還元反応を含む還元反応、アルドール縮合反応、グルコースから乳酸への反応を含む逆アルドール反応、グルコースからフルクトースへの異性化を含む異性化反応における触媒活性材料としての、請求項13に記載の骨格型BEAを有するスズ含有ゼオライト材料の使用。