

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6842544号  
(P6842544)

(45) 発行日 令和3年3月17日 (2021.3.17)

(24) 登録日 令和3年2月24日 (2021.2.24)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO 1 B 39/48 (2006.01)</b>	CO 1 B 39/48
<b>BO 1 J 29/74 (2006.01)</b>	BO 1 J 29/74 Z

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-531278 (P2019-531278)	(73) 特許権者	503148834
(86) (22) 出願日	平成29年10月11日 (2017.10.11)		シェブロン ユー. エス. エー. インコ
(65) 公表番号	特表2020-502023 (P2020-502023A)		ーボレイテッド
(43) 公表日	令和2年1月23日 (2020.1.23)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/056036		583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
(87) 国際公開番号	W02018/111390		ャニオン・ロード 6001
(87) 国際公開日	平成30年6月21日 (2018.6.21)	(74) 代理人	110000855
審査請求日	令和2年3月11日 (2020.3.11)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	62/433,476	(72) 発明者	ゾーンズ、ステイシー、イアン
(32) 優先日	平成28年12月13日 (2016.12.13)		アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		ラモン、ボリンジャー キャニオン ロー
(31) 優先権主張番号	15/729,707		ド 6001
(32) 優先日	平成29年10月11日 (2017.10.11)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブ S S Z - 4 1 の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S S Z - 4 1 の骨格構造を有する亜鉛アルミノケイ酸塩モレキュラーシーブを合成する方法であって：

(a) 下記を含む反応混合物を調製すること：

(1) F A U 骨格型ゼオライト、コロイドアルミノケイ酸塩、又はこれらの混合物から選択される酸化アルミニウムと酸化ケイ素の組合せ供給源；

(2) 亜鉛の供給源；

(3) 第 1 族又は第 2 族金属 (M) の供給源；

(4) 1, 1' - (1, 4 - ブタンジイル)ビス - 4 - アザ - 1 - アゾニアピシクロ [ 10

2 . 2 . 2 ] オクタンジカチオンを含む構造指向剤 (Q) ；

(5) 水酸化物イオン；及び

(6) 水；及び

(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供すること、

を含み、

反応混合物が、モル比で下記の組成を有する、前記の方法。

【表 1】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60～90
$\text{SiO}_2/\text{ZnO}$	15～40
$\text{M}/\text{SiO}_2$	0.10～0.30
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.15～0.40
$\text{OH}/\text{SiO}_2$	0.15～0.40
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15～45.

## 【請求項 2】

10

反応混合物が、意図的に添加される酸化ケイ素の別個の供給源を実質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

反応混合物が、意図的に添加される酸化アルミニウムの別個の供給源を実質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

反応混合物が、種を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

反応混合物が、0.01 重量 ppm ～ 10,000 重量 ppm の種を含む、請求項 4 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

種が、SSZ-41 の骨格構造を有するモレキュラーシーブ材料を含む、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 7】

結晶化条件が、125 ～ 200 の温度を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願への相互参照

30

本出願は、December 13, 2016 に提出された米国仮出願第 62/433,476 の優先権を主張し、その開示の全体は、参照によりここに組み込む。

## 【背景技術】

## 【0002】

## 技術分野

本開示は、亜鉛アルミノケイ酸塩モレキュラーシーブ SSZ-41 の合成に関する。

## 【0003】

## 背景

天然および合成の両方のモレキュラーシーブ材料は、過去には吸着剤として有用であり、様々な種類の炭化水素転化反応のための触媒特性を有することが実証されてきた。ゼオライト、シリコアルミノホスフェート、アルミノホスフェートおよびメソポーラス材料などの特定のモレキュラーシーブは、X 線回折によって決定されるような明確な結晶構造を有する規則正しい（秩序ある）多孔質結晶材料である。結晶性モレキュラーシーブ材料の中には、導路（チャネル）または細孔によって相互接続され得る空洞が存在する。これらの空洞および細孔は、特定のモレキュラーシーブ材料内で均一な大きさである。これらの細孔の寸法は、もっと大きな寸法のを除外しつつ、特定の寸法の吸着分子を受け入れるような寸法であるため、これらの材料は、「モレキュラーシーブ」として知られるようになってきており、様々な工業プロセスで利用される。

40

## 【0004】

米国特許第 5,591,421 は、SSZ-41 と呼ばれる亜鉛（アルミノ）ケイ酸塩

50

モレキュラーシーブを開示し、そして、 $\beta$ -ジ(1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン)ポリメチレンジカチオン性化合物及び $\beta$ -ジ(N-メチルピペリジン)ポリメチレンジカチオン性化合物などの、構造指向剤としてポリメチレンジクワット化合物を使用するその合成を開示する。SSZ-41は、構造の点で、高シリカモレキュラーシーブVPI-8(VET骨格型)と密接に関連しているように見えるが、SSZ-41は、VPI-8で報告されたものよりも大きい(例えば、約3時間までの)アルゴン吸着容量を有する点で、VPI-8とは異なる。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

10

本開示によれば、高アルミニウム含有量を有する亜鉛アルミノケイ酸塩SSZ-41が、FAU骨格型ゼオライト及びコロイドアルミノケイ酸塩の1つ以上から選択される酸化アルミニウムと酸化ケイ素の組合せ供給源から、直接合成できることが、見出された。

#### 【0006】

#### 概要

一態様において、下記の方法が提供される：

SSZ-41の骨格構造を有する亜鉛アルミノケイ酸塩モレキュラーシーブを合成する方法であって：

(a) 下記を含む反応混合物を調製すること：

(1) FAU骨格型ゼオライト、コロイドアルミノケイ酸塩、又はこれらの混合物から選択される酸化アルミニウムと酸化ケイ素の組合せ供給源；

20

(2) 亜鉛の供給源；

(3) 第1族又は第2族金属の供給源；

(4) 1, 1'-((1,4-ブタンジイル)ビス-4-アザ-1-アゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンジカチオンを含む構造指向剤；

(5) 水酸化物イオン；及び

(6) 水；及び

(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供すること、を含む、前記の方法。

#### 【図面の簡単な説明】

30

#### 【0007】

#### 図面の簡単な記述

【図1】図1は、例3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線回折(XRD)パターンである。

#### 【0008】

【図2】図2は、例3で調製された合成されたままのモレキュラーシーブの走査型電子顕微鏡写真(SEM)画像である。

#### 【0009】

【図3】図3は、例5のPd/SSZ-41触媒上でのn-デカンの選択的水素転化の結果を示す。具体的には、図3は、温度の関数としてn-デカン転化率をプロットしたものである。

40

#### 【0010】

【図4】図4は、例6のPd/SSZ-41触媒上でのn-デカンの選択的水素転化の結果を示す。具体的には、図4は、温度の関数としてn-デカン転化率をプロットしたものである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

#### 詳細な記述

#### 緒言

用語「亜鉛アルミノケイ酸塩」とは、その骨格構造の中に、ケイ素、アルミニウム、及

50

び亜鉛の酸化物を含む、結晶性の微多孔質固体のことを言う。そのような亜鉛アルミノケイ酸塩は、「純粋な亜鉛アルミノケイ酸塩」（すなわち、骨格の中に、他の検出可能な金属酸化物が存在しない）であることができ、又は、場合により置換されていることができる。「場合により置換されている」と記載する時は、それぞれの骨格は、骨格構造中にはすでに存在しないアルミニウム、ケイ素、又は亜鉛原子の1つ以上が置換されたホウ素、ガリウム、ハフニウム、鉄、スズ、チタン、インジウム、バナジウム、ジルコニウム、又は他の原子を含有することができる。

#### 【0012】

用語「骨格型」は、the “Atlas of Zeolite Framework Types,” Sixth Revised Edition, Elsevier, 2007に記載されている意味で使用される。

10

#### 【0013】

用語「合成されたままの」は、構造指向剤を除去する前の、結晶化後のその形態のモレキュラーシープのことを言うために、ここで使用される。

#### 【0014】

用語「無水」は、物理的吸着水及び化学的吸着水の両方が実質的に欠けているモレキュラーシープのことを言うために、ここで使用される。

#### 【0015】

用語「コロイド」及び、「コロイダル」、「ゾル」などを含む他の同じ様な用語は、分散相及び連続相を有する二相系のことを言う。本開示のコロイドは、典型的には水溶液である連続的な又は実質的に連続的な液体相中に懸濁又は分散した固体相を有する。コロイドは安定な混合物であり、そして、分散相は、一般に、混合物から沈降しない。

20

#### 【0016】

ここで使用される時、周期表の族のためのナンバリングスキームは、Chem. Eng. News 1985, 63(5), 26-27に開示されている通りである

#### 【0017】

### 反応混合物

一般に、本亜鉛アルミノケイ酸塩モレキュラーシープは、下記の方法によって合成される：

(a) 下記を含む反応混合物を調製すること：

(1) FAU骨格型ゼオライト、コロイドアルミノケイ酸塩、又はこれらの混合物から選択される酸化アルミニウムと酸化ケイ素の組合せ供給源；

30

(2) 亜鉛の供給源；

(3) 第1族又は第2族金属(M)の供給源；

(4) 1, 1' - (1, 4 - ブタンジイル)ビス - 4 - アザ - 1 - アゾニアビスクロ[2.2.2]オクタンジカチオンを含む構造指向剤(Q)；

(5) 水酸化物イオン；及び

(6) 水；及び

(b) 当該反応混合物を、モレキュラーシープ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、方法。

#### 【0018】

40

モレキュラーシープが形成される反応混合物の組成は、モル比で、以下の表1に特定されている：

【表 1】

表 1

反応物質	有用	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	50～150	60～90
$\text{SiO}_2/\text{ZnO}$	15～75	20～40
$\text{M}/\text{SiO}_2$	0.05～0.35	0.10～0.30
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.10～0.50	0.15～0.40
$\text{OH}/\text{SiO}_2$	0.10～0.50	0.15～0.40
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10～60	15～45

ここで、M 及び Q は、上述の通りである。

## 【0019】

ここで使用される酸化ケイ素と酸化アルミニウムの供給源は、アルミノケイ酸塩供給源である。酸化ケイ素と酸化アルミニウムの供給源は、FAU骨格型ゼオライト、コロイドアルミノケイ酸塩、又はこれらの混合物から選択できる。

## 【0020】

適切なFAU骨格型ゼオライトは、例えば、Zeolyst International (Conshohocken, PA) and Tosoh Corporation (Tokyo, Japan)から市販されている。FAU骨格型ゼオライトは、50～100（例えば、50～95、50～90、50～85、50～80、55～100、55～95、55～90、55～85、55～80、60～100、60～95、60～90、60～85、又は、60～80）の範囲の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有することができる。

## 【0021】

適切なコロイドアルミノケイ酸塩は、例えば、米国特許出願公開第2005/0234136に記載されている。

## 【0022】

いくつかの側面では、反応混合物は、意図的に添加される酸化ケイ素の別個の供給源（例えば、コロイドシリカ、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、及び、テトラアルキルオルトケイ酸塩）を実質的に含まず、及び/又は、意図的に添加される酸化アルミニウムの別個の供給源（例えば、水和アルミナ、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、硝酸アルミニウムなどの水溶性アルミニウム塩）を実質的に含まない。

## 【0023】

亜鉛の適切な供給源は、酸化亜鉛、ハロゲン化亜鉛、硝酸亜鉛、及び酢酸亜鉛を含む。

## 【0024】

適切な第1族又は第2族金属（M）の例には、ナトリウム、カリウム及びカルシウムを含み、ナトリウムが好ましい。金属（M）は、一般に、水酸化物として反応混合物中に存在する。

## 【0025】

構造指向剤（Q）は、以下の構造（1）の1, 1'-（1, 4-ブタンジイル）ビス-4-アザ-1-アゾニアビシクロ[2.2.2]オクタジカチオン（「DABCO-C<sub>4</sub>-DABCO」）を含む：

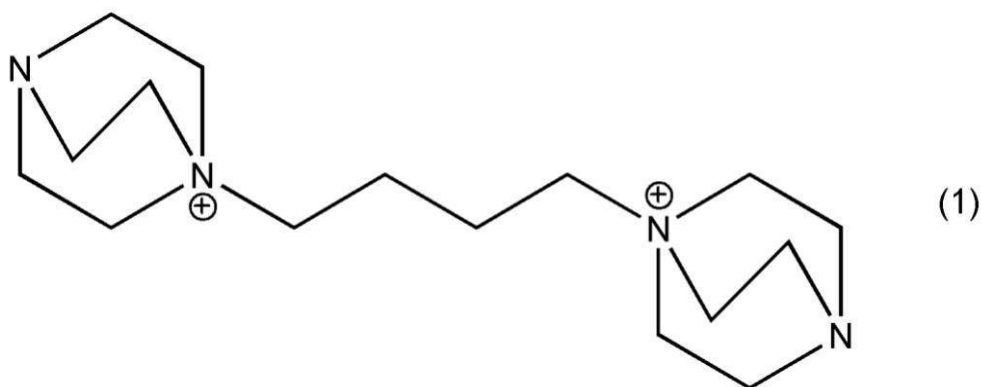
10

20

30

40

## 【化 1】



10

## 【 0 0 2 6 】

Qの適切な供給源は、ジ第4級アンモニウム化合物の水酸化物、塩化物、臭化物、及び/又は他の塩である。

## 【 0 0 2 7 】

反応混合物は、所望により反応混合物の0.01～10,000重量ppm（例えば、100～5000重量ppm）の量で、前の合成からのSSZ-41などのモレキュラーシーブ材料の種を含有することができる。

## 【 0 0 2 8 】

ここに記載の各実施形態について、反応混合物は、複数の供給源によって供給することができる。また、2つ以上の反応成分を1つの供給源によって提供することができる。

20

## 【 0 0 2 9 】

反応混合物は、バッチ式または連続式のいずれかで調製することができる。本モレキュラーシーブの結晶の大きさ、モルフォロジーおよび結晶化時間は、反応混合物の性質および結晶化条件によって様々に変わり得る。

## 【 0 0 3 0 】

## 結晶化および合成後の処理

上記反応混合物からの本モレキュラーシーブの結晶化は、適切な反応容器中、例えばポリプロピレン瓶またはテフロン（登録商標）ライニングされた又はステンレススチール製オートクレーブ中、125～200の温度で、使用される温度で結晶化が起こるのに十分な時間（例えば、50～500時間）、静置条件、回転条件、または攪拌条件下で行うことができる。結晶化は、通常は、自生圧力下に閉鎖系中で実施される。

30

## 【 0 0 3 1 】

モレキュラーシーブの結晶が一旦生成したら、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、固体生成物を反応混合物から回収する。回収した結晶を水で洗浄し、次いで乾燥させ、合成されたままの結晶を得る。乾燥工程は、典型的には200未満の温度で実施される。

## 【 0 0 3 2 】

結晶化プロセスの結果として、回収された結晶性モレキュラーシーブ生成物は、その細孔構造内に、合成で使用する構造指向剤の少なくとも一部を含有する。

40

## 【 0 0 3 3 】

合成されたままのモレキュラーシーブは、その合成で使用する有機構造指向剤の一部又は全てを除去するための処理に供することができる。これは、熱処理によって都合よく達成され、そこでは、合成されたままの材料は、少なくとも約370の温度で、少なくとも1分間で一般には約24時間以下、加熱される。熱処理は、約925までの温度で実施できる。熱処理に減圧を使用できるが、利便性の理由で、大気圧が所望される。追加で又は代わりに、有機構造指向剤は、オゾンでの処理によって除去することができる（例えば、A.N. Parikh et al., Micropor. Mesopor. Mater. 2004, 76, 17-22を参照）。

## 【 0 0 3 4 】

50

合成されたままのモレキュラーシーブの元の第 1 族及び / 又は第 2 族の金属カチオン（例えば、 $\text{Na}^+$ ）は、他のカチオンとのイオン交換によって、当該技術分野で周知の技術に従って置換することができる。適切な置換カチオンの例証例としては、金属イオン、水素イオン、水素前駆体イオン（例えば、アンモニウムイオン）およびこれらの混合物が挙げられる。好ましい置換カチオンは、特定の有機化合物転化反応のために触媒活性を調整するカチオンである。これらのカチオンには、水素、希土類金属および元素の周期表の 2 族～ 15 族の金属が含まれる。

#### 【 0 0 3 5 】

#### モレキュラーシーブの特徴付け

その合成されたままの及び無水物の形態において、本モレキュラーシーブは、表 2 に記載されているようなモル比で、以下の化学組成を有する：

#### 【表 2】

表 2

	広い	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	50～<100	50～80
$\text{SiO}_2/\text{ZnO}$	10～25	10～25
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	>0～0.1	>0～0.1
$\text{M}/\text{SiO}_2$	>0～0.1	>0～0.1

ここで、QおよびMは、上述の通りである。

#### 【 0 0 3 6 】

いくつかの側面では、 $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ モル比は、10～<20（例えば、10～19、10～18、10～17、10～16、10～15、12～19、12～18、12～17、又は、12～16）の範囲内にあることができる。

#### 【 0 0 3 7 】

本モレキュラーシーブの合成されたままの形態は、合成されたままの形態を調製するために使用される反応混合物の反応物質のモル比とは異なるモル比を有していてもよいことに留意されたい。この結果は、（反応混合物から）形成される結晶中への反応混合物の反応物質の 100%の組込みが不完全であることに起因して起こり得る。

#### 【 0 0 3 8 】

本モレキュラーシーブ組成物は、FAU骨格型ゼオライトを実質的に含まないことができる。「FAU骨格型ゼオライトを実質的に含まない」とは、本モレキュラーシーブ組成物が、1%未満（例えば、0.5%未満又は測定できない量）のFAU骨格型ゼオライトを含有することを意味する。存在するFAU骨格型ゼオライトの量は、従来のXRD分析技術によって決定できる。

#### 【 0 0 3 9 】

米国特許第 5,591,421 に教示されているように、モレキュラーシーブ SSZ-41 は、粉末 X 線回折パターンによって特徴付けられ、それは、モレキュラーシーブの合成されたままの形態で、下記の表 3 にリストされたピークを少なくとも含み、そして、モレキュラーシーブの焼成された形態で、下記の表 4 にリストされたピークを少なくとも含む。

【表 3】

表3  
合成されたままのSSZ-41の特徴的なXRDピーク

2-シータ <sup>(a)</sup>	d-面間隔、nm	相対強度 <sup>(b)</sup>
6.71	1.316	S
9.52	0.928	W
20.00	0.444	VS
21.40	0.415	VS
22.19	0.400	S-VS
23.22	0.383	S
24.45	0.364	S-VS
26.07	0.342	M-S
28.01	0.318	M
35.52	0.253	M

(a)  $\pm 0.10$ 

(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線回折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)；及びVS = 非常に強 (> 60 ~ 100)。

【表 4】

表4  
焼成されたSSZ-41の特徴的なXRDピーク

2-シータ <sup>(a)</sup>	d-面間隔、nm	相対強度 <sup>(b)</sup>
6.82	1.295	VS
9.64	0.917	M-S
20.14	0.441	VS
21.55	0.412	S
22.35	0.397	M
23.38	0.380	M
24.64	0.361	M
26.24	0.339	M
28.18	0.316	M
35.70	0.251	W

(a)  $\pm 0.10$ 

(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線回折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)；及びVS = 非常に強 (> 60 ~ 100)。

【0040】

ここに提示される粉末X線回折パターンは、標準的な技術によって収集された。放射線は、CuK $\alpha$ 放射線であった。2 $\theta$  (はブラッグ角である)の関数としてのピーク高さおよび位置は、ピークの相対強度(バックグラウンドに合わせて調整する)から読み取ら



れ、記録された線に対応する面間隔  $d$  を計算することができる。

#### 【0041】

回折パターンのわずかな変動は、格子定数の変化に起因する特定のサンプルの骨格種のモル比の変動から生じ得る。さらに、十分に小さな結晶が、ピークの形状および強度に影響を与え、顕著なピークの広がり（ブロードニング）を引き起こすであろう。わずかな変動は、調製に使用された有機化合物の変動から生じる場合もある。これらのわずかな乱れにもかかわらず、基本的な結晶格子は変化しないまま維持されている。

#### 【0042】

#### 吸着及び触媒作用

本モレキュラーシーブは、現在の商業的に／工業的に重要なものを多く含む多種多様の有機化合物転化プロセスに触媒作用を及ぼすために、触媒として及び／又は吸着剤として、使用できる。化学的転化プロセスの例は、本モレキュラーシーブによって、単独で、又は、酸活性を持つ触媒を要求するものを含む他の結晶性の触媒を含む1つ以上の他の触媒活性な物質と組み合わせて、有効に触媒作用を及ぼされる。本モレキュラーシーブによって触媒作用を及ぼすことができる有機化合物転化プロセスの例は、アルキル化、分解、水素化分解、不均化、オリゴマー化、及び異性化を、含む。

#### 【0043】

本モレキュラーシーブは、完成した触媒に更なる硬さや触媒活性を提供する結合剤及び／又はマトリックス材料などの他の材料との組み合わせによって、触媒組成物に形成することができる。

#### 【0044】

本モレキュラーシーブとブレンドできる材料は、種々の不活性な又は触媒活性な材料であることができる。これらの材料は、カオリン及び他のクレー、種々の形態の希土類金属、他の非ゼオライト触媒成分、ゼオライト触媒成分、アルミナ又はアルミナゾル、チタニア、ジルコニア、石英、シリカ又はシリカゾル、及びそれらの混合物などの組成物を含む。これらの成分は、全体の触媒コストを低減すること、ヒートシンクの機能を果たして、再生の間に触媒の熱シールドを助けること、触媒を緻密化すること、及び、触媒強度を増加すること、にも有効である。そのような成分とブレンドする時、最終の触媒生成物中に含有するSSZ-41の量は、合計の触媒の1～90wt%（例えば、2～80wt%）の範囲であることができる。

#### 【0045】

#### 実施例

以下の例示的な諸例は、非限定的なものであることを意図している。

#### 【0046】

#### 例1

米国特許第5,591,421に従ってSSZ-41が合成された。450mLの脱イオン水の中に11.01gの酢酸亜鉛二水和物を溶解させることによって、溶液が調製された。次いで、3gのFAU骨格型ゼオライトY-52（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5）が、当該溶液中にスラリー化された。当該スラリーは、数日にわたり、室温で平衡化に付された。生成物が、濾過によって収集され、脱イオン水で数回洗浄され、そして、乾燥された。乾燥粉末の分析は、亜鉛カチオンへの（Y-52ゼオライトからの）ナトリウムカチオンの約80%交換を示した。

#### 【0047】

DABCO- $\text{C}_4$ -DABCO二水酸化物の0.77M溶液の4.41gが、23mL Parr反応器のテフロン（登録商標）カップ中で、2.64mLの脱イオン水及び2.31gの1N NaOHと混合された。次いで、0.28gの亜鉛交換FAU骨格型ゼオライト及び0.72gのCAB-O-SIL（登録商標）M-5ヒュームドシリカ（Cabot Corporation）が添加され、そして、結果として得られた反応混合物は、回転（43rpm）させながら160℃で2週間、加熱された。混合相生成物が粉末XRDによって分析され、そして、新しいXRDラインプラスFAU骨格型ゼオライトの減少量を示した

10

20

30

40

50

。生成物は、有機構造指向剤と一致するC / N比を持つ数wt %の有機物を含有した。

【0048】

反応を繰り返し、混合物の相が再度製造された。合成されたままの生成物は、20 mLの2N HCl中でスラリーにされて、そして、85 °Cで3日間、加熱された。酸処理は、未反応の亜鉛交換FAU骨格型ゼオライトを溶解除去し、有機ゼオライト相を後に残した。生成物は、SSZ-41の粉末XRDパターンを有した。

【0049】

未反応のFAU骨格型ゼオライトを溶解してそして合成されたままのSSZ-41生成物を回収するために、追加の酸処理工程が要求された。酸処理は、SSZ-41の中に組込まれるように意図されるアルミニウムの若干量を除去するという結果にもなる。

10

【0050】

## 例2

米国特許第5,591,421に従ってSSZ-41が合成された。12 mLの脱イオン水の中で、2 mmolのDABCO-C<sub>4</sub>-DABCO二水酸化物が、2 mmolのNaOHと混合された。次に、0.12 gの酢酸亜鉛二水和物が添加されて、次いで、0.90 gの高シリカFAU骨格型ゼオライトHUA-390 (Tosoh, SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比 = 500) が添加された。反応混合物は、Parr反応器中に置かれて、そして、回転(45 rpm)させながら160 °Cで6日間、加熱された。沈降した結晶性の生成物が、濾過によって収集され、脱イオン水で洗浄され、そして、乾燥された。生成物は、SSZ-41の粉末XRDパターンを有した。生成物は、約200のSiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を有した。

20

【0051】

## 例3

1.5 mmolのDABCO-C<sub>4</sub>-DABCO二水酸化物が、テフロン(登録商標)ライナー中で、1.5 mmolの1N NaOH溶液と混合された。脱イオン水が添加され、混合物の合計の容積を12 mLにした。次いで、0.09 gの酢酸亜鉛二水和物及び0.70 gのFAU骨格型ゼオライトCBV780 (Zeolyst International, SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比 = 80) が、混合物に添加され、その後、0.03 gのSSZ-41種材料が添加された。ライナーは蓋をして、そして、Parrスチールオートクレーブ反応器の中に置かれた。オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、回転(43 rpm)させながら160 °Cで8~10日間、加熱された。固体生成物が、濾過により冷却された反応器から回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、95 °Cで乾燥された。

30

【0052】

結果として得られた合成されたままの生成物が、粉末XRDによって分析され、そして、測定できる量のFAU骨格型ゼオライト反応物質のないSSZ-41であることが示された。粉末XRDパターンが、図1に示される。図2は、合成されたままの生成物のSEM画像であり、非常に小さな針のような結晶の均一なフィールドを示す。

【0053】

2つの別個の生成物サンプルが、結晶中への亜鉛及びアルミニウムの組込みのためにエネルギー分散X線(EDX)分析によって試験された。結果は、下記の表5に示される。

40

【表5】

表5

	サンプル1	サンプル2
Zn, wt%	3.85	3.11
Al, wt%	1.15	1.23
Si, wt%	43.0	43.0

【0054】

EDX測定は、生成物中にアルミニウムが存在することを、確認した。

50

## 【0055】

合成されたままの生成物は、1 / 分の割合で595 に加熱されて595 で5時間保持された気流下、マッフル炉の内部で焼成され、そして、周囲温度に冷却された。

## 【0056】

次いで、焼成された材料は、10 mL (モレキュラーシーブのグラム当たり) の1 N硝酸アンモニウム溶液で、90 で2時間、処理された。溶液は冷却され、デカントオフされ、そして、同じプロセスが繰り返された。

## 【0057】

乾燥後の生成物 ( $\text{NH}_4 - \text{SSZ} - 41$ ) は、B. E. T. 方法を介してそして吸着質として  $\text{N}_2$  を使用するミクロ細孔容積分析に供された。モレキュラーシーブは、 $0.1096 \text{ cm}^3 / \text{g}$  のミクロ細孔容積を示した。

## 【0058】

焼成されたモレキュラーシーブのブレンステッド酸性度は、T.J. Gricus Kofke et al. (J. Catal. 1988, 114, 34-45); T.J. Gricus Kofke et al. (J. Catal. 1989, 115, 265-272); and J.G. Tittensor et al. (J. Catal. 1992, 138, 714-720) による刊行された記述から適合させたイソプロピルアミン温度プログラム脱着 (IPAM TPD) によって、決定された。サンプルは、乾燥  $\text{H}_2$  流中で1時間400 ~ 500 で前処理された。脱水されたサンプルは、次いで、乾燥ヘリウム流中で120 に冷却され、そして、吸着用イソプロピルアミンで飽和されたヘリウム流中で30分間120 で保持された。イソプロピルアミン飽和サンプルは、次いで、乾燥ヘリウム流中で10 / 分の割合で500 まで加熱された。ブレンステッド酸性度は、質量分析による流出  $\text{NH}_3$  及びプロペンと熱重量分析 (TGA) による減量 vs 温度に基づいて計算された。サンプルは、 $167 \mu\text{mol} / \text{g}$  のブレンステッド酸性度を有した。これは、モレキュラーシーブの骨格の中にアルミニウムが存在することを、示す。

## 【0059】

## 例 4

テフロン (登録商標) ライナーに、 $2 \text{ mmol}$  の  $\text{DABCO} - \text{C}_4 - \text{DABCO}$  二水酸化物と  $2 \text{ mmol}$  の  $1 \text{ N NaOH}$  溶液が投入された。次いで、 $5.4 \text{ g}$  の脱イオン水が、 $0.12 \text{ g}$  の酢酸亜鉛二水和物に加えて、添加された。最後に、シリカ粒子上に被覆されたアルミニウムのゾル ( $30\%$  固体、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 =  $130$ ) の  $3 \text{ g}$  が、添加された。当該ライナーは蓋をして、そして、Parr スチールオートクレーブ反応器の中に置かれた。オートクレーブは、オープン中に置かれ、そして、回転 ( $43 \text{ rpm}$ ) させながら  $160$  で8日間、加熱された。固体生成物が、濾過により冷却された反応器から回収され、脱イオン水で洗浄され、そして、 $95$  で乾燥された。

## 【0060】

粉末 XRD は、生成物が  $\text{SSZ} - 41$  であることを示した。

## 【0061】

生成物は、従来の  $\text{SSZ} - 41$  の2倍よりも多い Al 富化を有した。

## 【0062】

## 例 5

例 2 からの材料は、 $595$  で5時間、空气中で焼成された。焼成された材料は、次いで、 $95$  で2時間、 $10 \text{ mL}$  (モレキュラーシーブのグラム当たり) の  $1 \text{ N}$  硝酸アンモニウム溶液で処理された。混合物は冷却され、溶媒はデカントオフされ、そして、同じプロセスが繰り返された。乾燥後、当該材料は、 $4.5 \text{ g}$  の  $0.148 \text{ N}$   $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液を  $5.5 \text{ g}$  の脱イオン水と次いで ( $\text{NH}_3$ )  $_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶液 ( $\text{pH } 9.5$  で緩衝) と、室温で3日間、混合させることによって、パラジウムがロードされた。その結果、 $1 \text{ g}$  のモレキュラーシーブと混合された  $1 \text{ g}$  のこの溶液は、 $0.5 \text{ wt}\%$  の Pd ロードを提供した。回収された Pd - 交換モレキュラーシーブは、脱イオン水で洗浄され、そして、 $95$  で乾燥され、次いで、 $482$  で3時間、焼成された。焼成された Pd /  $\text{SSZ} - 41$  触媒は、次いで、造粒され、粉碎され、そして、 $20 - 40$  メッシュのふる

いにかけた。

【 0 0 6 3 】

#### n - デカンの水素転化

触媒試験として、0.5 g のこの Pd / SSZ - 4 1 触媒は、フィードを予熱するために触媒の上流にロードされたアランダムを持つ 23 インチ長さで 0.25 インチ外径のステンレススチール反応管の中心に、ロードされた（全圧は 1200 psig ; 25 及び 1 大気圧で測定した時に、ダウンフロー水素割合は 160 mL / 分 ; 及び、ダウンフロー液体フィード割合は 1 mL / 時間）。全ての材料は、最初に、約 315 で 1 時間、水素流中で還元された。生成物は、30 分毎に一度、オンラインキャピラリーガスクロマトグラフィー（GC）によって分析された。GC からの生データが、自動データ収集 / 処理システムによって収集され、そして、生データから炭化水素転化率が計算された。転化率は、他の生成物（iso - C<sub>10</sub> を含む）を製造するために反応した n - デカンの量として定義される。収率は、n - デカン以外の生成物の重量パーセントとして表現され、そして、生産生成物として iso - C<sub>10</sub> 異性体を含む。結果は、図 3 に示される。

【 0 0 6 4 】

#### 例 6

例 5 の教示を通じて、例 4 からの材料に、パラジウムイオン交換が実施された。パラジウム交換サンプルは、例 4 に記載された条件下での n - デカンの選択的水素転化のために試験された。結果は、図 4 に提示される。

【 0 0 6 5 】

結果は、最大異性化に到達する温度が、例 6 の触媒では、例 5 の触媒よりも低いということを示す。これは、例 6 の触媒におけるアルミニウムのより高い組込みに起因すると考えられる。

本発明に関連して、以下の内容を更に開示する。

[ 1 ]

SSZ - 4 1 の骨格構造を有する亜鉛アルミノケイ酸塩モレキュラーシーブを合成する方法であって：

（ a ）下記を含む反応混合物を調製すること：

（ 1 ）FAU 骨格型ゼオライト、コロイドアルミノケイ酸塩、又はこれらの混合物から選択される酸化アルミニウムと酸化ケイ素の組合せ供給源；

（ 2 ）亜鉛の供給源；

（ 3 ）第 1 族又は第 2 族金属（ M ）の供給源；

（ 4 ）1, 1' - ( 1, 4 - ブタンジイル ) ビス - 4 - アザ - 1 - アゾニアビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンジカチオンを含む構造指向剤（ Q ）；

（ 5 ）水酸化物イオン；及び

（ 6 ）水；及び

（ 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供すること、

を含む、前記の方法。

[ 2 ]

反応混合物が、モル比で下記の組成を有する、[ 1 ] に記載の方法：

【表 1】

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50~150
SiO <sub>2</sub> /ZnO	15~75
M/SiO <sub>2</sub>	0.05~0.35
Q/SiO <sub>2</sub>	0.10~0.50
OH/SiO <sub>2</sub>	0.10~0.50
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	10~60.

10

20

30

40

50

[ 3 ]

反応混合物が、モル比で下記の組成を有する、[ 1 ] に記載の方法：

【表 2】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60～90
$\text{SiO}_2/\text{ZnO}$	15～40
$\text{M}/\text{SiO}_2$	0.10～0.30
$\text{Q}/\text{SiO}_2$	0.15～0.40
$\text{OH}/\text{SiO}_2$	0.15～0.40
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15～45.

10

[ 4 ]

反応混合物が、意図的に添加される酸化ケイ素の別個の供給源を実質的に含まない、[ 1 ] に記載の方法。

[ 5 ]

反応混合物が、意図的に添加される酸化アルミニウムの別個の供給源を実質的に含まない、[ 1 ] に記載の方法。

[ 6 ]

反応混合物が、種を更に含む、[ 1 ] に記載の方法。

20

[ 7 ]

反応混合物が、0.01重量ppm～10,000重量ppmの種を含む、[ 6 ] に記載の方法。

[ 8 ]

種が、SSZ-41の骨格構造を有するモレキュラーシーブ材料を含む、[ 6 ] に記載の方法。

[ 9 ]

結晶化条件が、125 ～ 200 の温度を含む、[ 1 ] に記載の方法。

30

【図 1】

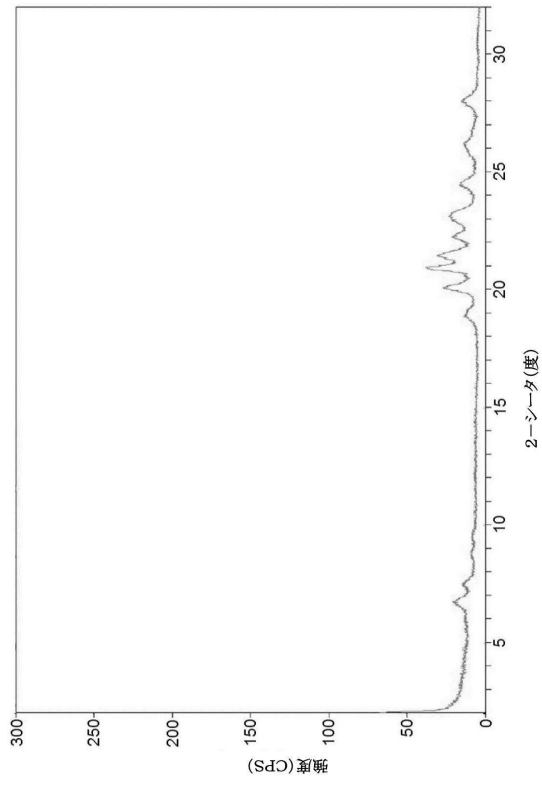


図1

【図 2】

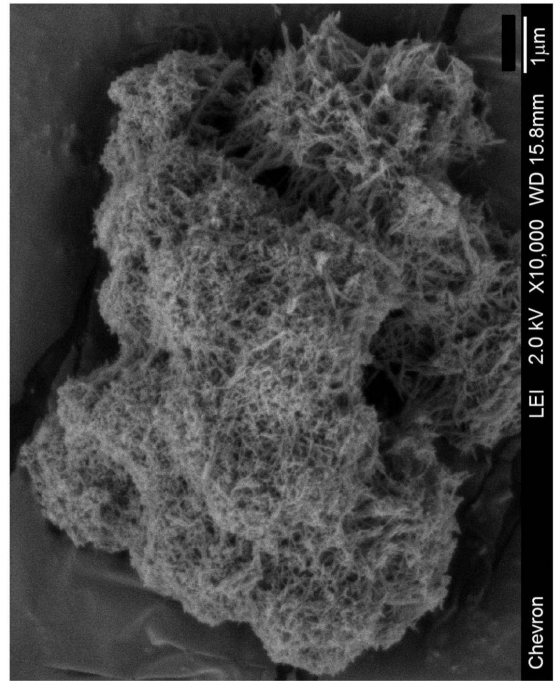


図2

【図 3】

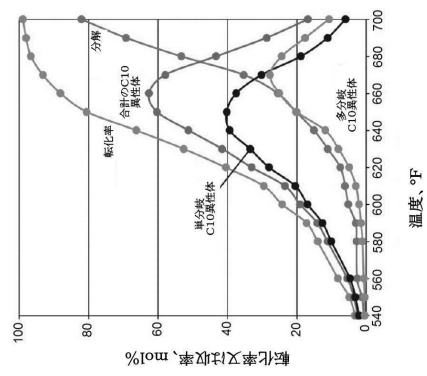


図3

【図 4】

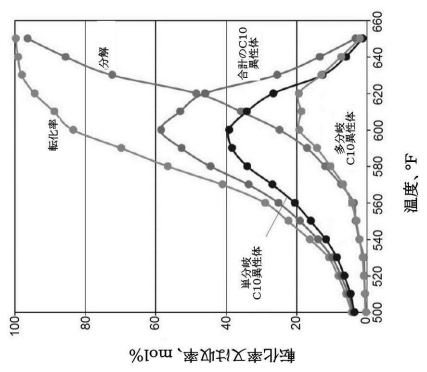


図4

---

フロントページの続き

- (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 6001
- (72)発明者 ラチーン、ハワード スティーブン  
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
- (72)発明者 チョウドリー、カウスタブ  
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

審査官 中田 光祐

- (56)参考文献 特表平10-502608(JP, A)  
米国特許第5194235(US, A)  
国際公開第2014/112601(WO, A1)  
米国特許出願公開第2016/0243531(US, A1)  
Catalysis Today, 2002年, Vol. 74, pp. 271-279

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 33/20-39/54  
B01J 21/00-38/74  
CAplus/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)