

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6868648号
(P6868648)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月14日(2021.4.14)

(51) Int. Cl.	F I
CO1B 39/48 (2006.01)	CO1B 39/48
BO1J 29/70 (2006.01)	BO1J 29/70 A
	BO1J 29/70 Z

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2018-566389 (P2018-566389)	(73) 特許権者	503148834
(86) (22) 出願日	平成29年7月7日(2017.7.7)		シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2019-529297 (P2019-529297A)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(43) 公表日	令和1年10月17日(2019.10.17)	(74) 代理人	110000855
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/041073		特許業務法人浅村特許事務所
(87) 国際公開番号	W02018/067214	(72) 発明者	シエ、ダン
(87) 国際公開日	平成30年4月12日(2018.4.12)		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
審査請求日	令和1年11月29日(2019.11.29)		
(31) 優先権主張番号	62/404,256		
(32) 優先日	平成28年10月5日(2016.10.5)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

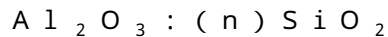
(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブSSZ-107、その合成および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

か焼された形態で、以下の表に列挙されるピークを含むX線回折パターンを有するモレキュラーシーブであって、

モル関係：



(式中、nは、5～25の値を有する)

を含む組成物を有する、上記モレキュラーシーブ。

【表 1】

2θ	d-面間隔、nm	相対強度	ピークブロードニング
7.54±0.20	1.172	W	B
9.50±0.20	0.930	M	B
12.94±0.20	0.684	S	Sh
14.09±0.20	0.628	W	B
16.16±0.20	0.548	W	B
17.84±0.20	0.498	M	Sh
20.03±0.20	0.443	W	B
20.74±0.20	0.428	VS	B
22.91±0.20	0.388	W	Sh
24.70±0.20	0.360	W	B
26.03±0.20	0.342	M	Sh
27.98±0.20	0.319	W	B
30.34±0.20	0.294	M	B
30.74±0.20	0.291	S	B
31.78±0.20	0.281	W	B

10

【請求項 2】

合成されたままの形態で、以下の表：

20

【表 2】

2θ	d-面間隔、nm	相対強度	ピークブロードニング
7.58±0.20	1.166	W	B
9.59±0.20	0.922	M	B
12.93±0.20	0.684	M	Sh
14.09±0.20	0.628	W	B
16.16±0.20	0.548	W	B
17.78±0.20	0.498	M	Sh
20.03±0.20	0.443	W	B
20.74±0.20	0.428	VS	B
22.04±0.20	0.403	W	Sh
22.51±0.20	0.395	W	Sh
23.26±0.20	0.382	W	B
25.18±0.20	0.353	W	B
26.05±0.20	0.342	M	Sh
27.89±0.20	0.320	W	B
30.30±0.20	0.295	M	B
30.82±0.20	0.290	S	B
31.47±0.20	0.284	W	B

30

40

に列挙されるピークを含む X 線回折パターンを有するモレキュラーシーブであって、
以下のモル関係を含む組成物を有する、上記モレキュラーシーブ：

【表 3】

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5~25
Q/SiO ₂	>0~0.1
M/SiO ₂	>0~0.1

(式中、Qは、1, 1-ジエチルピロリジニウムカチオンを含み、Mは、第1族または

50

第 2 族金属である)。

【請求項 3】

以下のモル関係を含む組成物を有する、請求項 2 に記載のモレキュラーシーブ：

【表 4】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5~15
Q/SiO_2	>0~0.1
M/SiO_2	>0~0.1

(式中、Qは、1, 1 - ジエチルピロリジニウムカチオンを含み、Mは、第 1 族または第 2 族金属である)。

【請求項 4】

(a)

(1) 酸化ケイ素および

(2) 酸化アルミニウムの組み合わせられた供給源としてのゼオライト Y；

(3) 第 1 族または第 2 族金属 (M) の供給源；

(4) 1, 1 - ジエチルピロリジニウムカチオンを含む構造指向剤 (Q)；

(5) 水酸化物イオン；ならびに

(6) 水

を含む反応混合物を調製することと、

(b) 前記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前記反応混合物を供することと

を含む、請求項 2 に記載のモレキュラーシーブを合成する方法。

【請求項 5】

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 4 に記載の方法。

【表 5】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5~100
M/SiO_2	0.05~1.00
Q/SiO_2	0.05~0.50
OH/SiO_2	0.10~1.00
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~100

【請求項 6】

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 4 に記載の方法。

【表 6】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	15~80
M/SiO_2	0.10~0.50
Q/SiO_2	0.10~0.35
OH/SiO_2	0.20~0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~40

【請求項 7】

前記結晶化条件が、100 ~ 200 の温度を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

有機酸素化物からオレフィンを含む生成物への転化プロセスであって、

有機酸素化物転化条件下で、有機酸素化物を含む有機化合物と、請求項 1 に記載のモレキュラーシーブを含む触媒とを接触させることを含む、転化プロセス。

【請求項 9】

前記有機化合物が、有機酸素化物を含み、前記有機化合物転化プロセスが、前記有機酸素化物を、オレフィンを含む生成物に転化する、請求項 8 に記載の有機化合物転化プロセ

10

20

30

40

50

ス。

【請求項 10】

前記有機酸化物が、メタノール、ジメチルエーテル、またはそれらの組み合わせを含み、前記オレフィンが、エチレン、プロピレン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 9 に記載の有機化合物転化プロセス。

【請求項 11】

窒素酸化物を含有するガス流と、請求項 1 に記載のモレキュラーシープを含む触媒とを接触させることを含む、窒素酸化物 (NO_x) を選択的に還元するプロセス。

【請求項 12】

前記触媒が、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Ir、およびPtのうちの一つ以上から選択される遷移金属をさらに含む、請求項 11 に記載のプロセス。

10

【請求項 13】

前記遷移金属が、前記モレキュラーシープの全重量に基づいて、0.1 ~ 10 重量%の量で存在する、請求項 12 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照により本明細書にその全体が組み込まれる、2016年10月5日に出願された米国仮特許出願第62/404,256号に対する優先権を主張する。

20

【0002】

本開示は、SSZ-107と称される新規なモレキュラーシープ(分子ふるい)材料、その合成、ならびに吸着剤および触媒としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

天然および合成の両方のモレキュラーシープ材料は、過去に、吸着剤として有用であり、様々なタイプの有機転化反応(organic conversion reaction)のための触媒特性を有することが実証されている。ゼオライト、アルミノホスファート、およびメソポーラス材料などのある特定のモレキュラーシープは、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多孔質結晶材料である。結晶質モレキュラーシープ材料内には、いくつかのチャンネルまたは細孔(pores:ポア)によって相互接続され得る多数の空洞(cavities:キャビティ)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プ材料内でサイズが均一である。これらの細孔の寸法は、より大きな寸法のを排除しながらある特定の寸法の吸着分子を受容するようなものであるため、これらの材料は、「モレキュラーシープ」として知られるようになり、様々な工業プロセスで利用される。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

多くの異なる結晶質モレキュラーシープが発見されているが、ガス分離および乾燥、有機転化反応、ならびに他の用途に望ましい特性を有する新しいモレキュラーシープが引き続き必要とされている。新しいモレキュラーシープは、新規な内部細孔構造を含有し、これらのプロセスにおける選択性を高めることができる。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、本明細書では「モレキュラーシープSSZ-107」または単に「SSZ-107」と称される特有の特性を有する結晶質モレキュラーシープの新規なファミリーに関する。

【0006】

50

一態様では、その合成されたままの形態 (as-synthesized form) で、表 2 に列挙されたピークを含む X 線回折パターンを有するモレキュラーシーブが提供される。

【0007】

その合成されたままおよび無水の形態において、モレキュラーシーブ S S Z - 107 は、以下のモル関係を含む化学組成を有する：

【表 1】

	ブロード	例示的
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5~25	5~15
Q/SiO_2	>0~0.1	>0~0.1
M/SiO_2	>0~0.1	>0~0.1

10

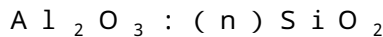
(式中、組成変数 Q は、1, 1 - ジエチルピロリジニウムカチオンを含み、M は、第 1 族または第 2 族金属である)。

【0008】

別の態様では、か焼された形態 (calcined form) で、表 3 に列挙するピークを含む X 線回折パターンを有するモレキュラーシーブが提供される。

【0009】

そのか焼された形態では、モレキュラーシーブ S S Z - 107 は、モル比に関して以下を含む化学組成を有する：



(式中、n は、5 ~ 25 の値を有する)。

【0010】

さらなる態様では、モレキュラーシーブ S S Z - 107 を合成する方法であって、(a) (1) 酸化ケイ素の供給源；(2) 酸化アルミニウムの供給源；(3) 第 1 族または第 2 族金属の供給源；(4) 1, 1 - ジエチルピロリジニウムカチオンを含む構造指向剤；(5) 水酸化物イオン；および (6) 水を含む反応混合物を調製することと、(b) 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反応混合物を供することを含む、方法が提供される。

30

【0011】

さらに別の態様では、有機化合物転化条件下で、有機化合物と、本明細書に記載のモレキュラーシーブを含む触媒とを接触させることを含む、有機化合物転化プロセスが提供される。

【0012】

なおさらに別の態様では、窒素酸化物を含有するガス流と、本明細書に記載のモレキュラーシーブを含む触媒とを接触させることを含む、窒素酸化物 (NO_x) を選択的に還元するプロセスが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】図 1 は、例 1 ~ 5 およびモレキュラーシーブ S S Z - 101 の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) パターンを示す図である。

【図 2】図 2 は、例 1 の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。

【図 3】図 3 は、例 7 のか焼されたモレキュラーシーブの粉末 XRD パターンを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

一般に、モレキュラーシーブ S S Z - 107 は、(a) (1) 酸化ケイ素の供給源；(2) 酸化アルミニウムの供給源；(3) 第 1 族または第 2 族金属 (M) の供給源；(4)

40

1, 1 - ジエチルピロリジニウムカチオンを含む構造指向剤 (Q) ; (5) 水酸化物イオン ; および (6) 水を含有する反応混合物を調製すること、ならびに (b) 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反応混合物を供することによって調製される。

【0015】

モレキュラーシーブが形成される反応混合物のモル比に関する組成を、以下の表 1 に示す：

【表 2】

表1

反応物	ブロード	例示的
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5~100	15~80
M/SiO_2	0.05~1.00	0.10~0.50
Q/SiO_2	0.05~0.50	0.10~0.35
OH/SiO_2	0.10~1.00	0.20~0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~100	10~40

10

(式中、組成変数 Q および M は、本明細書で上記に記載の通りである)。

【0016】

酸化ケイ素の適切な供給源としては、コロイド状シリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、およびテトラアルキルオルトケイ酸塩が挙げられる。

20

【0017】

酸化アルミニウムの適切な供給源としては、水和アルミナおよび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。

【0018】

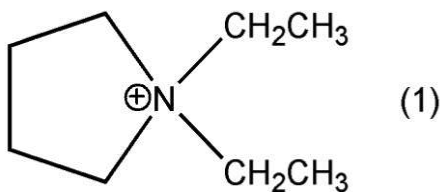
酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを組み合わせた供給源を、追加的または代替的に使用することができる。それには、アルミノケイ酸塩ゼオライト (例えば、ゼオライト Y) およびクレーまたは処理クレー (例えば、メタカオリン) が包含され得る。

【0019】

構造指向剤 (Q) は、以下の構造 (1) で表される 1, 1 - ジエチルピロリジニウムカチオンを含む：

30

【化 1】



【0020】

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

40

【0021】

反応混合物は、前の合成からの SSZ - 107 結晶などのモレキュラーシーブ材料のシード (seeds : 種) を、反応混合物の 0.01 ~ 10, 000 重量 ppm (例えば、100 ~ 5, 000 重量 ppm) の量で含有してもよい。

【0022】

本明細書に記載の各実施形態について、モレキュラーシーブ反応混合物は、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。

【0023】

50

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。本明細書に記載されるモレキュラーシーブの結晶サイズ、形態、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変化し得る。

【0024】

結晶化および合成後処理

上記反応混合物からのモレキュラーシーブの結晶化は、例えばポリプロピレンジャーまたはテフロン（登録商標）ライニングされたもしくはステンレス鋼製のオートクレーブなどの適切な反応容器において、静的、転動、または攪拌条件下で、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、1日～10日間、100～200（例えば、120～160）の温度で行うことができる。結晶化は、通常、自生圧力下で閉鎖系において行われる。

10

【0025】

モレキュラーシーブ結晶がいったん形成されると、固体生成物は、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反応混合物から回収される。次いで、結晶を水洗し、乾燥して、合成されたままのモレキュラーシーブ結晶を得る。乾燥工程は、典型的には200未満の温度で実施される。

【0026】

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

【0027】

20

本明細書に記載されるモレキュラーシーブは、その合成に使用される有機構造指向剤の一部または全部を除去するためにその後の処理に供されてもよい。これは、合成されたままの材料を少なくとも370の温度で少なくとも1分間かつ24時間以下の間、加熱することができる熱処理によって好都合に行うことができる。大気圧未満および/または大気圧を超える圧力を熱処理のために用いることができるが、大気圧が、典型的に便宜上の理由から望ましい場合がある。熱処理は、最大925の温度で実施することができる。追加的または代替的に、有機構造指向剤は、オゾンによる処理によって除去することができる（例えば、A. N. Parikhら、Micropor. Mesopor. Mater. 2004, 76, 17-22を参照されたい）。

【0028】

30

所望の程度まで、モレキュラーシーブ中の当初の第1族または第2族の金属カチオンは、他のカチオンとのイオン交換によって当技術分野で周知の技術に従って置換することができる。好ましい置換カチオンとしては、金属イオン、水素イオン、水素前駆体、例えばアンモニウムイオン、およびそれらの混合物が挙げられる。特に好ましい置換カチオンは、ある特定の有機転化反応のための触媒活性を調整するものである。これらには、水素、希土類金属、および元素周期表の第2族～第15族の金属が含まれる。

【0029】

本モレキュラーシーブは、完成した触媒に追加の硬度または触媒活性を提供する他の材料、例えば結合剤および/またはマトリックス材料と組み合わせることにより触媒組成物に配合することができる。

40

【0030】

本モレキュラーシーブとブレンドすることができる材料は、様々な不活性または触媒活性材料であり得る。これらの材料は、カオリンおよび他のクレー、様々な形態の希土類金属、他の非ゼオライト触媒成分、ゼオライト触媒成分、アルミナまたはアルミナゾル、チタニア、ジルコニア、石英、シリカまたはシリカゾル、およびそれらの混合物などの組成物を含む。これらの成分はまた、触媒コスト全体を低減するのに有効であり、再生中の触媒の熱遮蔽、触媒の緻密化、および触媒強度の増大を助けるための熱シンクとして作用する。そのような成分とブレンドすると、最終触媒生成物中に含有されるSSZ-107の量は、全触媒の1～90重量%（例えば、2～80重量%）の範囲であり得る。

【0031】

50

モレキュラーシーブの特性評価

その合成されたままかつ無水の形態において、モレキュラーシーブSSZ-107は、以下のモル関係を含む化学組成を有する：

【表3】

	ブロード	例示的
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5~25	5~15
Q/SiO_2	>0~0.1	>0~0.1
M/SiO_2	>0~0.1	>0~0.1

10

(式中、組成変数QおよびMは、本明細書で上記に記載の通りである)。

【0032】

本明細書に開示される合成されたままの形態のモレキュラーシーブは、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のモル比と異なるモル比を有し得ることに留意されたい。この結果は、(反応混合物から)形成された結晶中への反応混合物の反応物の100%の不完全な組み込みに起因して起こり得る。

【0033】

そのか焼された形態において、モレキュラーシーブSSZ-107は、以下のモル関係を含む化学組成を有する：



(式中、nは、5~25(例えば、5~20、または5~15)の値を有する)。

20

【0034】

新規なモレキュラーシーブ構造SSZ-107は、X線回折パターンによって特徴付けられ、X線回折パターンは、モレキュラーシーブの合成されたままの形態において、少なくとも以下の表2に列挙されたラインを含み、モレキュラーシーブのか焼された形態において、少なくとも以下の表3に列挙されたピークを含む。

【表4】

表2
合成されたままのSSZ-107についての特徴的なピーク

2θ ^(a)	d-間隔、nm	相対強度 ^(b)	ピークブロードニング ^(c)
7.58	1.166	W	B
9.59	0.922	M	B
12.93	0.684	M	Sh
14.09	0.628	W	B
16.16	0.548	W	B
17.78	0.498	M	Sh
20.03	0.443	W	B
20.74	0.428	VS	B
22.04	0.403	W	Sh
22.51	0.395	W	Sh
23.26	0.382	W	B
25.18	0.353	W	B
26.05	0.342	M	Sh
27.89	0.320	W	B
30.30	0.295	M	B
30.82	0.290	S	B
31.47	0.284	W	B

(a) ± 0.20

(b) 提供された粉末XRDパターンは、X線回折パターンの最も強いラインに100の値が割り当てられた相対強度スケールに基づく：W=弱い(>0~ ≤ 20)；M=中程度(>20~ ≤ 40)；S=強い(>40~ ≤ 60)；VS=非常に強い(>60~ ≤ 100)。

(c) ピークブロードニングは、XRDピークの半値全幅(FWHM)によって特徴付けられる。FWHM値に基づいて、ピークは、次のように分類される：Sh=シャープ(≤ 2 *最小FWHM)；B=ブロード(>2*最小FWHM)。

10

20

30

【表 5】

表3
か焼されたSSZ-107についての特徴的なピーク

2θ ^(a)	d-間隔、nm	相対強度 ^(b)	ピークブロードニング ^(c)
7.54	1.172	W	B
9.50	0.930	M	B
12.94	0.684	S	Sh
14.09	0.628	W	B
16.16	0.548	W	B
17.84	0.498	M	Sh
20.03	0.443	W	B
20.74	0.428	VS	B
22.91	0.388	W	Sh
24.70	0.360	W	B
26.03	0.342	M	Sh
27.98	0.319	W	B
30.34	0.294	M	B
30.74	0.291	S	B
31.78	0.281	W	B

(a) ± 0.20

(b) 提供された粉末XRDパターンは、X線回折パターンの最も強いラインに100の値が割り当てられた相対強度スケールに基づく：W=弱い(>0~ \leq 20)；M=中程度(>20~ \leq 40)；S=強い(>40~ \leq 60)；VS=非常に強い(>60~ \leq 100)。

(c) ピークブロードニングは、XRDピークの半値全幅(FWHM)によって特徴付けられる。FWHM値に基づいて、ピークは、次のように分類される：Sh=シャープ($\leq 2 * \text{最小FWHM}$)；B=ブロード(>2*最小FWHM)。

【0035】

本明細書に提示される粉末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 α 線であった。ピークの相対強度(バックグラウンドを調整する)から、 2θ がブラッグ角である 2θ の関数としてのピーク高さおよび位置を読み取り、記録されたラインに対応する面間隔dを計算することができる。

【0036】

回折パターンのわずかな変動は、格子定数の変化による特定の試料の骨格種のモル比の変動に起因し得る。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、有意なピークの広がりをもたらす。回折パターンのわずかな変動はまた、調製に使用される有機化合物の変動に起因し得る。か焼はまた、XRDパターンのわずかなシフトを引き起こす可能性がある。これらのわずかな摂動にもかかわらず、基本的な結晶格子構造は、変化しないままである。

【0037】

SSZ-107を使用するプロセス

モレキュラーシーブSSZ-107は、気体および液体を乾燥するために；サイズおよび極性特性に基づく選択的な分子分離のために；イオン交換体として；化学キャリアとして；ガスクロマトグラフィーにおいて；ならびに触媒として、使用することができる。適切な触媒使用の例としては、有機化合物転化反応、モノアルキルアミンとジアルキルアミンの合成、有機酸素化物のオレフィンへの転化、および窒素酸化物の接触還元が挙げられる。

【0038】

モレキュラーシーブSSZ-107の1つの適切な使用は、有機酸素化物の1種以上のオレフィン、特にエチレンおよびプロピレンへの触媒転化である。「有機酸素化物」(”

organic oxygenates”) という用語は、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物（例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カーボナートなど）、およびヘテロ原子を含有する化合物、例えばハロゲン化物、メルカプタン、スルフィド、アミン、ならびにそれらの混合物を含むように本明細書において定義される。脂肪族部分は、通常、1～10個の炭素原子（例えば、1～4個の炭素原子）を含有する。

【0039】

代表的な有機酸素化物には、低級直鎖または分枝脂肪族アルコール、それらの不飽和対応物、ならびにそれらの窒素、ハロゲン、および硫黄類似体が含まれる。適切な有機酸素化物の例としては、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；C₄～C₁₀アルコール；メチルエチルエーテル；ジメチルエーテル；ジエチルエーテル；ジイソプロピルエーテル；ホルムアルデヒド；ジメチルカーボナート；アセトン；酢酸；3～10個の炭素原子の範囲でn-アルキル基を有するn-アルキルアミン、n-アルキルハライド、n-アルキルスルフィド；およびそれらの混合物が挙げられる。特に適切な酸素化物は、メタノール、ジメチルエーテル、またはそれらの組み合わせ、特にメタノールである。

【0040】

本酸素化物転化プロセスでは、場合により1種以上の希釈剤を有する有機酸素化物を含む供給原料を、反応ゾーンにおける気相中で、本開示のモレキュラーシーブを含む触媒と有効なプロセス条件で接触させて所望のオレフィンを生成する。あるいは、本プロセスは、液体または混合蒸気/液相中で行われてもよい。本プロセスが液相または混合蒸気/液相中で行われるとき、供給原料対生成物の異なる転化率および選択性は、触媒および反応条件に応じて生じ得る。

【0041】

存在する場合、希釈剤は、一般に供給原料またはモレキュラーシーブ触媒組成物に対して非反応性であり、典型的には供給原料中の酸素化物の濃度を低下させるために使用される。適切な希釈剤の非限定的な例としては、ヘリウム、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水、本質的に非反応性のパラフィン（特にアルカン、例えばメタン、エタン、およびプロパン）、本質的に非反応性の芳香族化合物、ならびにそれらの混合物が挙げられる。最も好ましい希釈剤は、水および窒素であり、水が特に好ましい。希釈剤（単数種または複数種）は、全供給混合物の1～99モル%を構成してもよい。

【0042】

酸素化物転化プロセスに用いられる温度は、200～1000（例えば、250～800、300～650、または400～600）などの広範囲にわたって変化し得る。

【0043】

軽質オレフィン生成物は、必ずしも最適ではないが、自生圧力および0.1kPa～10MPa（例えば、7kPa～5MPa、または50kPa～1MPa）の範囲の圧力を含む広い範囲の圧力で形成される。前述の圧力は、存在する場合には希釈剤を除き、酸素化物および/またはその混合物に関する供給原料の分圧を指す。圧力の下限および上限は、選択性、転化率、コーキング速度、および/または反応速度に悪影響を与え得る；しかしながら、エチレンなどの軽質オレフィンもなお形成し得る。

【0044】

酸素化物転化プロセスは、所望のオレフィン生成物を生成するのに十分な時間継続されるべきである。反応時間は、10分の1秒～数時間まで変化し得る。反応時間は、反応温度、圧力、選択された触媒、重量時空間速度（weight hourly space velocity）、相（液体または蒸気）、および選択されたプロセス設計特性によって主に決定される。

【0045】

広範囲の重量時空間速度（WHSV）は、本酸素化物転化プロセスで使用することができる。WHSVは、モレキュラーシーブ触媒の全反応体積（不活性物および/または充填

10

20

30

40

50

剤を除く)の重量あたりの毎時の供給物の重量(希釈剤を除く)として定義される。WHSVは、一般に、 $0.01 \sim 500 \text{ h}^{-1}$ (例えば、 $0.5 \sim 300 \text{ h}^{-1}$ 、または $1 \sim 200 \text{ h}^{-1}$)の範囲であり得る。

【0046】

モレキュラーシーブSSZ-107の別の適切な使用は、窒素酸化物の選択的触媒還元(SCR)である。このプロセスでは、還元剤およびモレキュラーシーブSSZ-107を含む触媒の存在下で、窒素酸化物(NO_x)を含むガス流が選択的に還元される。窒素酸化物(主にNOおよび NO_2)は、還元剤が酸化されている間に N_2 に還元される。アンモニアが還元剤であるとき、 N_2 も酸化生成物である。理想的には、唯一の反応生成物は、水および N_2 であるが、 NH_3 は、通常、空気中NOまたは N_2O に酸化される。

10

【0047】

触媒活性を促進するために、1種以上の遷移金属をモレキュラーシーブ担体に組み込んでもよい。任意の適切な遷移金属を選択してもよい。選択的な触媒還元中の使用に特に有効な遷移金属は、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、IrおよびPtのうち1種以上を含む。一実施形態では、遷移金属は、FeおよびCuから選択される。例示的な実施形態では、遷移金属は、Cuである。任意の適切かつ有効量の遷移金属を触媒に使用してもよい。モレキュラーシーブ中に含まれ得る遷移金属(単数種または複数種)の全量は、モレキュラーシーブ担体の全重量に基づいて、 $0.01 \sim 20$ 重量%(例えば、 $0.1 \sim 10$ 重量%、 $0.5 \sim 5$ 重量%、または $1 \sim 2.5$ 重量%)であり得る。

20

【0048】

モレキュラーシーブ触媒は、任意の適切な形態で使用され得る。例えば、モレキュラーシーブ触媒は、粉末形態で、押出物として、ペレットとして、または任意の他の適切な形態で使用され得る。

【0049】

窒素酸化物の還元を使用するためのモレキュラーシーブ触媒は、適切な基材モノリス上にコーティングされてもよく、または押出型触媒として形成することができるが、好ましくは触媒コーティングに使用される。一実施形態では、モレキュラーシーブ触媒は、フロースルーモノリス基材(すなわち、全体の部分を軸方向に貫通する多数の小さい平行なチャネルを有するハニカムモノリス触媒担体構造)またはフィルタモノリス基材、例えばウォールフロー(壁流)フィルタなどにコーティングされる。本明細書で使用するためのモレキュラーシーブ触媒は、適切なモノリス基材、例えば金属もしくはセラミックフロースルーモノリス基材、またはフィルタリング基材、例えばウォールフローフィルタもしくは焼結金属もしくは部分フィルタ上に(例えば、ウォッシュコート成分として)コーティングされてもよい。あるいは、モレキュラーシーブは、基材上に直接合成されてもよく、および/または押出型フロースルー触媒に形成されてもよい。

30

【0050】

窒素酸化物を含むガス流は、 N_2 、 O_2 、CO、 CO_2 、 SO_2 、HCl、および H_2O などの他の非 NO_x ガスに加えて、NO、 NO_2 、および N_2O のうち1種以上を含有してもよい。排気ガスは、 $1 \sim 10,000$ ppm(例えば、 $10 \sim 1000$ ppm、または $50 \sim 500$ ppm)のNOを含有してもよい。

40

【0051】

還元剤は、窒素化合物または短鎖($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$)炭化水素であり得る。好ましくは、還元剤は、窒素化合物である。適切な窒素化合物としては、アンモニア、ヒドラジン、ならびにアンモニア前駆体(例えば、尿素、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、およびギ酸アンモニウム)が挙げられる。

【0052】

窒素酸化物を含むガス流は、 $5,000 \sim 500,000 \text{ h}^{-1}$ (例えば、 $10,000 \sim 200,000 \text{ h}^{-1}$)のガス時空間速度で触媒に接触することができる。

【0053】

50

窒素酸化物の還元は、100 ~ 650（例えば、250 ~ 600）の範囲内の温度で行われ得る。

【0054】

窒素酸化物の還元は、酸素の存在下または酸素の不在下で行われ得る。

【0055】

実施例

以下の例証的な例は、非限定的であることを意図する。

【0056】

例1

12.09 gの脱イオン水、1.29 gの50% NaOH溶液、5.85 gの20% 1,1-ジエチルピロリジニウム水酸化物(SACHEM, Inc.)、および2.00 gのCBV760Y-ゼオライト粉末(Zeolyst International、SiO₂/Al₂O₃モル比=60)と一緒にテフロンライナー中で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次いで、ライナーをキャップし、Parr鋼製オートクレーブ反応器内に入れた。次いで、オートクレーブをオープンに入れ、135で5日間加熱した。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水で洗浄し、95で乾燥させた。

10

【0057】

合成されたままの生成物の粉末XRDは、図1に示すパターンを与え、生成物が純粋な形態の新しい相SSZ-107であることを示した。合成されたままの生成物のSEM画像を図2に示す。

20

【0058】

合成されたままの生成物は、ICP元素分析によって決定されるように、9.43のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する。

【0059】

例2

5.19 gの脱イオン水、1.29 gの50% NaOH溶液、3.51 gの20% 1,1-ジエチルピロリジニウム水酸化物(SACHEM, Inc.)、および2.00 gのCBV760Y-ゼオライト粉末(Zeolyst International、SiO₂/Al₂O₃モル比=60)と一緒にテフロンライナー中で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次いで、ライナーをキャップし、Parr鋼製オートクレーブ反応器内に入れた。次いで、オートクレーブをオープンに入れ、150で4日間加熱した。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水で洗浄し、95で乾燥させた。

30

【0060】

合成されたままの生成物の粉末XRDは、図1に示すパターンを与え、生成物が純粋なSSZ-107であることを示した。

【0061】

合成されたままの生成物は、ICP元素分析によって決定されるように、11.02のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する。

40

【0062】

例3

3.54 gの脱イオン水、3.22 gの50% NaOH溶液、11.70 gの20% 1,1-ジエチルピロリジニウム水酸化物(SACHEM, Inc.)、および5.00 gのCBV760Y-ゼオライト粉末(Zeolyst International、SiO₂/Al₂O₃モル比=60)と一緒にテフロンライナー中で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次いで、ライナーをキャップし、Parr鋼製オートクレーブ反応器内に入れた。次いで、オートクレーブをオープンに入れ、135で5日間加熱した。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水で洗浄し、95で乾燥させた。

50

【0063】

合成されたままの生成物の粉末XRDは、図1に示すパターンを与え、生成物が純粋なSSZ-107であることを示した。

【0064】

合成されたままの生成物は、ICP元素分析によって決定されるように、9.17のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する。

【0065】

例4

27.88gの脱イオン水、3.22gの50% NaOH溶液、17.55gの20% 1,1-ジエチルピロリジニウム水酸化物(SACHEM、Inc.)、および5.00gのCBV760Y-ゼオライト粉末(Zeolyst International、SiO₂/Al₂O₃モル比=60)と一緒にテフロンライナー中で混合した。得られたゲルを均質になるまで撹拌した。次いで、ライナーをキャップし、Parr鋼製オートクレーブ反応器内に入れた。次いで、オートクレーブをオープンに入れ、135で5日間加熱した。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水で洗浄し、95で乾燥させた。

10

【0066】

合成されたままの生成物の粉末XRDは、図1に示すパターンを与え、生成物が純粋なSSZ-107であることを示した。

【0067】

合成されたままの生成物は、ICP元素分析によって決定されるように、8.76のSiO₂/Al₂O₃モル比を有する。

20

【0068】

例5

34.74gの脱イオン水、3.22gの50% NaOH溶液、8.77gの20% 1,1-ジエチルピロリジニウム水酸化物(SACHEM、Inc.)、および5.00gのCBV760Y-ゼオライト粉末(Zeolyst International、SiO₂/Al₂O₃モル比=60)と一緒にテフロンライナー中で混合した。得られたゲルを均質になるまで撹拌した。次いで、ライナーをキャップし、Parr鋼製オートクレーブ反応器内に入れた。次いで、オートクレーブをオープンに入れ、135で4日間加熱した。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水で洗浄し、95で乾燥させた。

30

【0069】

合成されたままの生成物の粉末XRDは、図1に示すパターンを与え、生成物が純粋なCHA型ゼオライトであることを示した。

【0070】

例7

例1の合成されたままのモレキュラーシーブ生成物をマッフル炉内で540に加熱した空気流下で1/分の速度でか焼し、540で5時間保持し、冷却し、次いで粉末XRDで分析した。

40

【0071】

か焼された生成物の粉末XRDは、図3に示すパターンを与え、材料が有機構造指向剤を除去するためのか焼後に安定であることを示した。

【0072】

例8

例7のか焼されたモレキュラーシーブ材料を、90で2時間、10mL(モレキュラーシーブ1g当たり)の1N硝酸アンモニウム溶液で処理した。混合物を冷却し、溶媒をデカントして、同じプロセスを繰り返した。

【0073】

乾燥後、生成物(NH₄-SSZ-107)を、N₂である吸着質を使用して、B.E

50

. T法を介して微細孔体積分析に供した。モレキュラーシーブの微細孔体積は、 $0.18 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおり要約される。

[態様 1]

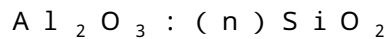
か焼された形態で、以下の表に列挙されるピークを含むX線回折パターンを有するモレキュラーシーブ。

【表 6】

2θ	d-面間隔、nm	相対強度	ピークブロードニング
7.54 ± 0.20	1.172	W	B
9.50 ± 0.20	0.930	M	B
12.94 ± 0.20	0.684	S	Sh
14.09 ± 0.20	0.628	W	B
16.16 ± 0.20	0.548	W	B
17.84 ± 0.20	0.498	M	Sh
20.03 ± 0.20	0.443	W	B
20.74 ± 0.20	0.428	VS	B
22.91 ± 0.20	0.388	W	Sh
24.70 ± 0.20	0.360	W	B
26.03 ± 0.20	0.342	M	Sh
27.98 ± 0.20	0.319	W	B
30.34 ± 0.20	0.294	M	B
30.74 ± 0.20	0.291	S	B
31.78 ± 0.20	0.281	W	B

[態様 2]

モル関係：



(式中、nは、5 ~ 25の値を有する)

を含む組成物を有する、上記態様 1 に記載のモレキュラーシーブ。

[態様 3]

合成されたままの形態で、以下の表に列挙されるピークを含むX線回折パターンを有するモレキュラーシーブ。

10

20

30

【表 7】

2θ	d-面間隔、nm	相対強度	ピークブロードニング
7.58±0.20	1.166	W	B
9.59±0.20	0.922	M	B
12.93±0.20	0.684	M	Sh
14.09±0.20	0.628	W	B
16.16±0.20	0.548	W	B
17.78±0.20	0.498	M	Sh
20.03±0.20	0.443	W	B
20.74±0.20	0.428	VS	B
22.04±0.20	0.403	W	Sh
22.51±0.20	0.395	W	Sh
23.26±0.20	0.382	W	B
25.18±0.20	0.353	W	B
26.05±0.20	0.342	M	Sh
27.89±0.20	0.320	W	B
30.30±0.20	0.295	M	B
30.82±0.20	0.290	S	B
31.47±0.20	0.284	W	B

10

20

【 態様 4 】

以下のモル関係を含む組成物を有する、上記態様 3 に記載のモレキュラーシーブ：

【表 8】

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5~25
Q/SiO ₂	>0~0.1
M/SiO ₂	>0~0.1

(式中、Qは、1, 1-ジエチルピロリジニウムカチオンを含み、Mは、第1族または第2族金属である)。

30

【 態様 5 】

以下のモル関係を含む組成物を有する、上記態様 3 に記載のモレキュラーシーブ：

【表 9】

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5~15
Q/SiO ₂	>0~0.1
M/SiO ₂	>0~0.1

(式中、Qは、1, 1-ジエチルピロリジニウムカチオンを含み、Mは、第1族または第2族金属である)。

40

【 態様 6 】

(a)

(1) 酸化ケイ素の供給源；

(2) 酸化アルミニウムの供給源；

(3) 第1族または第2族金属(M)の供給源；

(4) 1, 1-ジエチルピロリジニウムカチオンを含む構造指向剤(Q)；

(5) 水酸化物イオン；および

(6) 水

を含む反応混合物を調製することと、

50

(b) 前記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前記反応混合物を供することと

を含む、上記態様 3 に記載のモレキュラーシーブを合成する方法。

[態様 7]

前記反応混合物が、モル比に関して以下の組成を有する、上記態様 6 に記載の方法。

【表 1 0】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5~100
M/SiO_2	0.05~1.00
Q/SiO_2	0.05~0.50
OH/SiO_2	0.10~1.00
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~100

10

[態様 8]

前記反応混合物が、モル比に関して以下の組成を有する、上記態様 6 に記載の方法。

【表 1 1】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	15~80
M/SiO_2	0.10~0.50
Q/SiO_2	0.10~0.35
OH/SiO_2	0.20~0.60
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~40

20

[態様 9]

前記結晶化条件が、100 ~ 200 の温度を含む、上記態様 6 に記載の方法。

[態様 1 0]

有機化合物転化条件下で、有機化合物と、上記態様 1 に記載のモレキュラーシーブを含む触媒とを接触させることを含む、有機化合物転化プロセス。

[態様 1 1]

前記有機化合物が、有機酸素化物を含み、前記有機化合物転化プロセスが、前記有機酸素化物を、オレフィンを含む生成物に転化する、上記態様 1 0 に記載の有機化合物転化プロセス。

30

[態様 1 2]

前記有機酸素化物が、メタノール、ジメチルエーテル、またはそれらの組み合わせを含み、前記オレフィンが、エチレン、プロピレン、またはそれらの組み合わせを含む、上記態様 1 1 に記載の有機化合物転化プロセス。

[態様 1 3]

窒素酸化物を含有するガス流と、上記態様 1 に記載のモレキュラーシーブを含む触媒とを接触させることを含む、窒素酸化物 (NO_x) を選択的に還元するプロセス。

[態様 1 4]

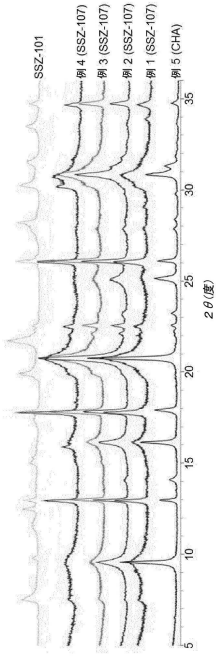
前記触媒が、Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Ir、およびPtのうちの一つ以上から選択される遷移金属をさらに含む、上記態様 1 3 に記載のプロセス。

40

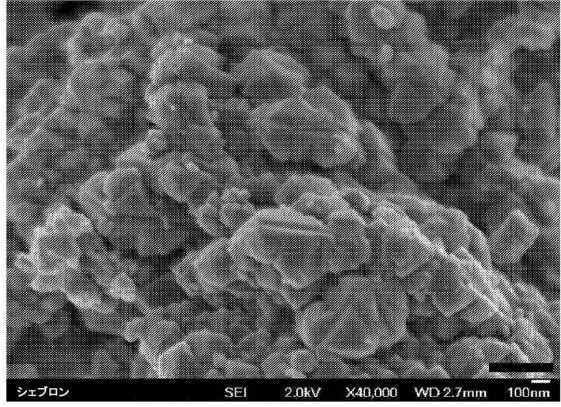
[態様 1 5]

前記遷移金属が、前記モレキュラーシーブの全重量に基づいて、0.1 ~ 10 重量%の量で存在する、上記態様 1 4 に記載のプロセス。

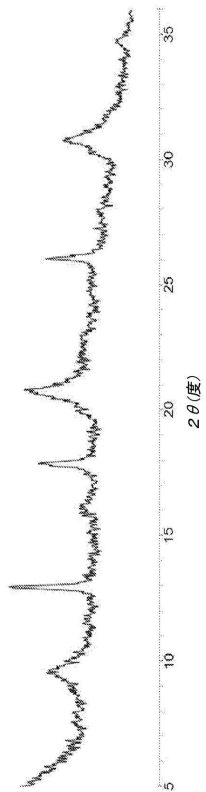
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



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

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 特表2016-523221(JP,A)
特表2007-534582(JP,A)
米国特許第04391785(US,A)
特表2016-516565(JP,A)
国際公開第2016/085538(WO,A1)
米国特許出願公開第2015/0078992(US,A1)

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