

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4001385号

(P4001385)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 31/10 (2006.01)	B O 1 J 31/10	Z
C O 7 C 2/64 (2006.01)	C O 7 C 2/64	
C O 7 C 2/86 (2006.01)	C O 7 C 2/86	
C O 7 C 5/25 (2006.01)	C O 7 C 5/25	
C O 7 C 11/08 (2006.01)	C O 7 C 11/08	

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-534523	(73) 特許権者	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成9年3月24日(1997.3.24)		アメリカ合衆国デラウェア州19898ウ イルミントン・マーケットストリート10 07
(65) 公表番号	特表2000-507492(P2000-507492A)		
(43) 公表日	平成12年6月20日(2000.6.20)	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/004704		
(87) 国際公開番号	W01997/035662	(74) 代理人	弁理士 小田嶋 平吾
(87) 国際公開日	平成9年10月2日(1997.10.2)		
審査請求日	平成16年3月22日(2004.3.22)	(72) 発明者	ハーマー, マーク・アンドリュウ
(31) 優先権主張番号	08/623, 272		アメリカ合衆国デラウェア州19806ウ イルミントン・ウエストエイティーンス トリート2519
(32) 優先日	平成8年3月28日(1996.3.28)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球形微細複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペンダント型スルホン酸および／またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含んでいてそれが無機酸化物の網状組織内に補足されていてその全体に渡って高度に分散している微細複合体でこの微細複合体中の上記イオン交換用完全フッ素置換ポリマーの重量パーセントが0.1から90パーセントでかつこの微細複合体中の孔のサイズが0.5nmから75nmである少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を製造する方法であって、

(a) 水混和性の無機酸化物網状組織前駆体系、ペンダント型スルホン酸および／またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含有する水混和性液体組成物、および有機液体を一緒にすることで、二相液系を生じさせ、

(b) この二相液系を水混和性相が球の形状で有機相中に分散している状態を保持するに充分なほど攪拌し、

(c) 該無機酸化物網状組織前駆体系から無機酸化物の網状組織を形成させることで、この上に記述した特性を有する少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を生じさせ、そして

(d) この少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を回収する、段階を含む方法。

【請求項2】

請求の範囲第1項記載の方法によって製造された少なくとも1種の多孔質球形微細複合体をオレフィンの異性化で触媒として用いる使用方法。

【請求項3】

請求の範囲第1項記載の方法によって製造された多孔質球形微細複合体を芳香族化合物のアルキル化で触媒として用いる使用方法。

【請求項4】

請求の範囲第1項記載の方法によって製造された多孔質球形微細複合体を芳香族化合物のベンジル化で触媒として用いる使用方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は球形微細複合体 (spherically shaped microcomposite) の製造方法に関し、ここでは、この複合体にペンダント型 (pendant) スルホン酸基および／またはペンダント型カルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含めてそれを無機酸化物の網状組織内に補足させてその全体に渡って高度に分散させる。上記球形微細複合体は酸官能性を有して高い表面積を有することから、それは改良固体状酸触媒として幅広い有用性を有する。

ペンダント型スルホン酸基および／またはペンダント型カルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含んでいてそれが金属酸化物の網状組織内に補足されていてその全体に渡って高度に分散している微細複合体およびその製造がWO 95/19222に開示されている。そこに記述されている微細複合体は不規則な形状の粒子で摩滅を受け得る。摩滅によって微細物が生じる可能性があり、このような微細物は、特定の濾過過程およびカラム内で問題を引き起こす可能性があり、例えば詰まり、圧力の蓄積および摩擦の発生などを引き起こし得る。また、特定の用途では、微細物が最終生成物の中に入り込む可能性があり、これは望ましくないことである。

カナダ特許出願第2, 103, 653号には巨視球形粒子の形態に成形された有機シロキサン重縮合物が記述されている。その記述されている重縮合物にはイオン交換用の完全フッ素置換ポリマーは全く入っていない。

本発明の目的は、高い触媒活性、高い耐摩滅性およびより良好な取り扱い特性を有する成形微細複合体を提供することにある。

発明の要約

本発明は、ペンダント型スルホン酸および／またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含んでいてそれが無機酸化物の網状組織内に補足されていてその全体に渡って高度に分散している微細複合体でこの微細複合体中の上記イオン交換用完全フッ素置換ポリマーの重量パーセントが約0.1から約90パーセントでかつこの微細複合体中の孔のサイズが約0.5 nmから約75 nmである少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を製造する方法を提供し、上記方法に、

(a) 水混和性 (water-miscible) の無機酸化物網状組織前駆体系、ペンダント型スルホン酸および／またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含有する水混和性液体組成物、および有機液体を一緒にすることで、二相液系を生じさせ、

(b) この二相液系を水混和性相が球の形状で有機相中に分散している状態を保持するに十分なほど攪拌し、

(c) 上記無機酸化物網状組織前駆体系から無機酸化物の網状組織を形成させることで、この上に記述した特性を有する少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を生じさせ、そして

(d) この少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を回収する、
段階を含める。

詳細な説明

本発明は、直径が約0.1から約1.0 mmで比表面積が約10から約800 m²/gで比細孔容積が約0.2から約3.0 cc/gの少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を製造する方法に向けたものである。この少なくとも1種の球形微細複合体に、ペンダント型スルホン酸および／またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含めて、それを無機酸化物の網状組織内に補足させてその全体に渡って高度に分散させ

、ここでは、上記微細複合体中の上記イオン交換用完全フッ素置換ポリマーの重量パーセントを約0.1から約90パーセントにする。この微細複合体中の孔のサイズは約0.5 nmから約75 nmである。この孔のサイズを好適には約0.5から約50 nm、最も好適には約0.5から約30 nmにする。

本発明の方法の段階(a)では、水混和性の無機酸化物網状組織前駆体系を、ペンダント型スルホン酸および／またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含有する水混和性液体組成物、および有機液体と一緒にすることで、二相液系を生じさせる。この二相液系の成分と一緒にする順は決定的ではないが、好適には、最初に上記水混和性成分を互いに接触させた後にそれを上記有機液体に接触させる。

上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系に無機酸化物網状組織前駆体と水と任意に触媒を含有させる。

10

この「無機酸化物」は金属、半金属または他の無機の酸化物化合物を表し、それには例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ゲルマニア、ジルコニア、アルミノシリケート類、ジルコニルシリケート類、酸化第二クロム、酸化ゲルマニウム、酸化銅、酸化モリブデン、酸化タンタル、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化バナジウムおよび酸化鉄などが含まれる。アルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアが好適であり、シリカが最も好適である、用語「無機酸化物網状組織前駆体」は、結果として生じる少なくとも1種の球形微細複合体内に無機酸化物の網状組織を作り出す無機酸化物前駆体または本方法で最初に用いる無機酸化物を指す。大部分の無機酸化物網状組織前駆体は本方法の過程に加水分解および縮合を起こして無機酸化物の網状組織を生じる。他の無機酸化物網状組織前駆体は最初無機酸化物、例えばコロイド状シリカなどとして存在する。

20

例えばシリカの場合、ある範囲のケイ素アルコキサイド類は加水分解および縮合を起こして無機酸化物の網状組織を形成し得る。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、および有機アルコキサイドの種類に属する全ての化合物〔ケイ素の場合には $\text{Si}(\text{OR})_4$ （ここで、Rは、同じか或は異なっているとしてもよく、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチルを包含する）で表される〕などの如き無機酸化物網状組織前駆体を用いることができる。また四塩化ケイ素も無機網状組織前駆体に包含される。さらなる無機酸化物網状組織前駆体には、有機的に修飾したシリカ、例えば $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ 〔ここで、Phはフェニルである〕および $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ などが含まれる。他の無機酸化物網状組織前駆体には、金属のケイ酸塩、例えばケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸リチウムなどが含まれる。このような金属のケイ酸塩をそのまま用いる代替として、それに含まれるカリウム、ナトリウムまたはリチウムイオンをDOWEX（商標）カチオン交換樹脂（Dow Chemical、Midland、MIが販売）で除去することも可能であり、それによってポリケイ酸が生じ、これは若干酸性から塩基性のpHでゲル化する。LUDOX（商標）コロイド状シリカ〔デュポン社（E. I. du Pont de Nemours and Company）、Wilmington、DE〕およびフュームドシリカ（fumed silica）〔Cabot Corporation、Boston、MAが販売しているCAB-O-SIL（商標）〕は、pHを変えて溶液中のケイ素種濃度を調整するとゲル化し得ることから、これを用いることでもまた本発明の球形微細複合体内に無機酸化物の網状組織が作り出される。シリカの場合の好適な無機酸化物網状組織前駆体はテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびケイ酸ナトリウムであり、アルミナの場合の好適な無機酸化物網状組織前駆体はアルミニウムトリ第二ブトキサイド $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]$ である。

30

40

本方法の無機酸化物網状組織前駆体系で用いる水の量は、少なくとも、上記無機酸化物網状組織前駆体（前以て加水分解および／または縮合を受けていない）の加水分解および縮合を完成させるに十分な量である。好適には、水を化学量論的要求量に比較して過剰量で用いる。この加水分解に要する水の量は使用する各無機酸化物網状組織前駆体の加水分解速度に依存する。水の量を多くするに伴って一般に加水分解が起こる速度が速くなる。上

50

記無機酸化物網状組織前駆体を水に接触させることで加水分解を開始させることができる。

無機酸化物、例えばコロイド状シリカなどを無機酸化物網状組織前駆体として用いる時に無機酸化物網状組織前駆体系に入れる必要がある水の量は、それが上記無機酸化物網状組織前駆体に接触した時に水混和性系が生じるに十分な量である。

この水混和性無機酸化物前駆体系に更に任意に触媒を含めてもよい。適切な触媒の代表的な例は HCl 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 、 NH_3 、 NH_4OH 、 NaOH 、 KOH および NR^1_3 〔ここで、 R^1 は炭素原子を1から6個含むアルキル基を表す〕である。この触媒の添加を撹拌を伴わせながら行うことができる。

この水混和性無機酸化物網状組織前駆体系を生じさせている間の温度は約 0°C から約 100°C の範囲であってもよい。大気圧を用いることができる。 10

上記無機酸化物網状組織前駆体と水と任意触媒の接触を良好にする目的で必要ならば撹拌、例えば掻き混ぜまたは超音波などを用いるべきである。撹拌は全ての無機酸化物網状組織前駆体系の生成で必ずしも必要ではない。

本発明で用いるペンダント型スルホン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基とカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマー（ PFIEP ）を含有する水混和性液体組成物はよく知られている化合物である。例えばWaller他、Chemtech、1987年7月、438-441頁およびそこに引用されている文献、そして米国特許第5,094,995号（引用することによって本明細書に組み入れられる）などを参照のこと。ペンダント型カルボン酸基を含む PFIEP は米国特許第3,506,635号（これもまた引用することによって本明細書に組み入れられる）に記述されている。また、J. D. Weaver他がCatalysis Today、14（1992）195-210で考察しているポリマー類も本発明で用いるに有用である。本発明で用いるに適切なポリマー類は、実質的にフッ素置換されている炭素鎖を含んでいてそれが実質的にフッ素置換されている側鎖に結合していてもよい構造を有するものである。加うるに、このようなポリマー類は、スルホン酸基もしくはスルホン酸誘導体基、カルボン酸基もしくはカルボン酸誘導体基および／または上記基の混合物を含むものである。例えば、1番目のフッ素置換ビニルモノマーと2番目のペンダント型カチオン交換基もしくはペンダント型カチオン交換基前駆体〔例えばフッ化スルホニル基（ SO_2F ）（これは後で加水分解を受けてスルホン酸基に成り得る）〕含有フッ素置換ビニルモノマーから作られたコポリマー類 20

を用いることができる。可能な1番目のモノマー類にはテトラフルオロエチレン（ TFE ）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）およびそれらの混合物が含まれる。可能な2番目のモノマー類には、ペンダント型カチオン交換基もしくは前駆体基を有する多様なフッ素置換ビニルエーテル類が含まれる。このポリマーに酸基を好適には当量重量（equivalent weight）が約500から20,000、最も好適には800から2000になるに十分な数で含める。完全フッ素置換ポリマー類の代表例は、例えば膜で用いられるポリマー類であり、例えばデュポン社から商業的に入手可能なNAFION（商標）、そして米国特許第3,282,875；4,329,435；4,330,654；4,358,545；4,417,969；4,610,762；4,433,082および5,094,995に開示されているポリマー類またはポリマー誘導体である。このポリマーは、より好適には、パーフルオロカーボンバックボーンと式 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$ 〔式中、 X は H 、アルカリ金属または NH_4 である〕で表されるペンダント型基を含むものである。この種類のポリマー類は米国特許第3,282,875号に開示されている。

適切な完全フッ素置換ポリマー類を、典型的には、フッ素置換炭化水素バックボーン鎖を有してそれに官能基またはペンダント型側鎖（これが官能基を持つ）が結合しているスルホニル基含有ポリマー類から誘導する。本発明の球形微細複合体の調製で用いるに有用なポリマーであるフルオロカルボスルホン酸触媒は、Dow Chemicalが製造してCatalysis Today、14（1992）195-210に記述され 50

ている。他の完全フッ素置換ポリマーであるスルホン酸触媒がSynthesis. G.I. Olah. P. S. Iyer, G.K. Surya Prakash. 513-531(1986)に記述されている。

また、本発明の少なくとも1種の球形微細複合体の調製で用いるに有用で金属カチオンイオン交換用ポリマー類に関連した追加の種類のパリマー触媒も数種存在する。これらには、1) カチオン交換をある程度受けたポリマー、2) カチオン交換を完全に受けたポリマー、および3) カチオン交換を受けていて金属カチオンが別の配位子に配位しているポリマーが含まれる(米国特許第4, 414, 409号、そしてWaller, F.J.著Polymeric Reagents and Catalysts; Ford, W.T., Ed.; ACS Symposium Series 308; American Chemical Society; Washington, DC, 1986, 3章を参照のこと)。

本発明で用いるに適した好適なP F I E Pには、スルホン酸基を含むP F I E P、例えばN A F I O N (商標) 溶液から調製されたスルホン化P F I E Pなどが含まれる。テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3, 6-ジオキサー4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド) から作られた当量重量が約800から2000の樹脂から調製されたP F I E Pがより好適である。

本発明の文脈の範囲内において、P F I E Pを液体組成物の形態(これをまた一般的には溶液とも呼ぶ)で用いるが、これは米国特許第4, 433, 082号またはM a r t i n 他、A n a l . C h e m . 、54巻、1639-141頁(1982)(引用することによって本明細書に組み入れられる)に示されている方法を用いて調製可能である。このP F I E Pが入っている液体組成物の調製ではまた米国特許第4, 433, 082号およびM a r t i n 他が示した溶媒以外の溶媒および混合物も有効であり得る。このP F I E Pが入っている液体組成物は直接使用可能であり、そして微細なフィルター(例えば4-5. 5マイクロメートル)に通して濾過することで、恐らくは若干着色しているが透明な溶液を得ることも可能である。このような方法で得たP F I E Pが入っている液体組成物から水の一部、アルコール類および全ての揮発性有機副生成物を蒸留で除去することを通してそれにさらなる修飾を受けさせることで、例えば水のみが入っている液体組成物を得ることも可能である。

本発明の少なくとも1種の球形微細複合体の調製ではまた商業的に入手可能なイオン交換用完全フッ素置換ポリマー液体組成物を用いることも可能である[例えば低級脂肪族アルコールと水の混合物にイオン交換用完全フッ素置換粉末が5重量%入っている溶液、Cat. No.27,470-4, Aldrich Chemical Company, Inc., 940 West Saint Paul Avenue, Milwaukee, WI 53233)など]。

このP F I E Pが入っている液体組成物に更に任意に酸または塩基触媒を含めることも可能である。このような触媒は上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系がゲル化を通して網状組織を形成することを助長する作用を示しそして/または上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系が存在している時に起こるゲル化の速度を速める。

このP F I E P含有液体組成物の生成を約0℃から約100℃の範囲の温度で行うことができる。大気圧を用いることができる。このP F I E Pが入っている液体組成物と任意に添加可能な触媒の間の良好な接触を得る目的で攪拌をある程度行う必要もあり得る。

上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系と上記P F I E P含有水混和性液体組成物を、それらを上記有機液体と一緒にするに先立って最初に一緒に接触させる場合には、それらの成分の良好な接触を得る目的で攪拌をある程度行う必要があり得る。

段階(a)で上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系および上記P F I E P含有水混和性液体組成物と一緒にする有機液体は、上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系(これは加水分解および/または縮合を受けていてもよい)も上記P F I E P含有水混和性液体組成物も可溶化しない。この有機液体と上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系と上記P F I E P含有水混和性液体組成物を一緒にすると、結果として、二相液系が生じ、一方の相は有機液体でありそしてもう一方の相に上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系と上記P F I E P含有水混和性液体組成物が含まれることになる。この有機液体の使用量は、使用する無機酸化物網状組織前駆体の全体量を基準にして10から2000重量%、好適には25から1000重量%であってもよい。この有機液体使用量の査定は、また、特

10

20

30

40

50

に各球形微細複合体で求められる粒子サイズがいかにあるかに依存する。一般的には、有機液体の使用量を少なくすればするほど粗い粒子が生じ（球の直径が大きくなり）そして使用量を多くすればするほど微細な粒子が生じる（球の直径が小さくなる）。

適切な有機液体は、例えば炭素原子数が4から約40の炭化水素、例えば長鎖脂肪族化合物、芳香族化合物、または1つ以上のアルキル基で置換されている芳香族化合物の混合物、例えばトルエンまたはキシレン異性体（個別または混合物として）；塩化またはフッ化炭化水素；炭素原子数が6から18の線状もしくは分枝アルコール類；フェノール類；線状もしくは分枝していてもよく対称または非対称であってもよいジアルキルエーテル類；ジもしくはトリエーテル類（例えばジメチルエーテル）；そして対称もしくは非対称であってもよくて主に水に混和しないケトン類などである。この有機液体は、好適にはトルエンまたはo-、m-もしくはp-キシレン（個別または混合物として）、またはメシチレン、ケロセンまたはクメンである。

10

本方法の段階（b）では、上記二相液系を、上記水混和性相が球の形状で上記有機相中に分散している状態を保持するに十分なほど攪拌する。この2番目の水混和性混合物を上記有機液体に分散させてこの分散相から球形固体を生じさせる温度を一般に約0℃から約100℃の範囲にする。

本方法の段階（c）では、上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系から無機酸化物の網状組織を形成させる。網状組織の形成を上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系のゲル化を通して達成するが、これは、ある場合には水が存在していることから自己開始型であり得る。他の場合には、ゲル化を開始させることで網状組織を形成させるが、これは選択するPFIEPおよび無機酸化物網状組織前駆体に応じて数多くの様式で達成可能である。ゲル化の開始およびゲル化速度は数多くの要因、例えば水の存在量、任意に使用する酸または塩基のpHおよび性質、温度、圧力および上記無機酸化物網状組織前駆体の濃度などに依存する。従って、この網状組織の形成に要する時間は上記要因に応じて実質的に瞬時から数日間に及んで幅広く多様であり得る。

20

この上で考察したように、水の量を多くすればするほど加水分解速度が速くなる可能性があり、従って結果としてゲル化速度が速くなり得る。しかしながら、コロイド状シリカを用いる場合には、希釈要因が原因で、水の量を多くすればするほどゲル化速度が遅くなる可能性がある。上記無機酸化物網状組織前駆体の濃度を高くすればするほど結果としてゲル化速度が速くなり得る。

30

ゲル化は幅広い範囲の酸性度および塩基性度に渡って実施可能である。酸を触媒として用いたゲル化で網状組織を形成させることができる（Sol-Gel Science, Brinker, C.J.およびScherer, G.W., Academic Press, 1990を参照のこと）。酸のみを用いてゲルを生じさせることも可能であるが、酸を用いると通常はゲル化速度が遅くなる。適切な触媒の代表的な例は、HCl、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 、 NH_3 、 NH_4OH 、NaOH、KOHおよび NR^1_3 [ここで、 R^1 は炭素原子を1から6個含むアルキル基を表す] である。好適には、適切な塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび有機アミン類、例えばピリジンなどを用いる。酸または塩基を用いたpH調整は数多くの様式で達成可能であり、これもまた使用する酸もしくは塩基の濃度に依存する。この酸または塩基を上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系にか或は上記PFIEP含有水混和性液体組成物にそれらを上記有機液体と一緒にする前に接触させるか或は上記酸または塩基を上記二相液系に添加することで、網状組織の形成を起こさせることができる。加水分解および縮合が上記二相系生成前にいくらか起こる可能性がある。しかしながら、この二相系に含める3主成分、即ち上記水混和性無機酸化物網状組織前駆体系と上記PFIEP含有水混和性液体組成物と上記有機液体と一緒にして攪拌するまでは、網状組織が形成されないようにすべきである。従って、好適には、この二相系を生じさせて網状組織の形成を起こさせた後に必要ならば任意に触媒を加える。

40

ゲル化は上記水混和性相が最初液体形態である本質的に如何なる温度でも実施可能である。この反応を典型的には室温で実施する。温度を高くするとゲル化速度が速くなり得る。ゲル化の開始は大気圧または過圧（これはかける個々の温度において反応混合物の成分が

50

示す分圧の合計に相当する) 下で実施可能である。大気圧の使用が好適である。

上記少なくとも1種の球形微細複合体が生じた後、任意に、それを上記有機液体の存在有り無しである期間放置してもよい。これを熟成と呼ぶ。その湿っている球形微細複合体をほぼ室温から約200℃、好適にはほぼ75℃で数時間から約2日間熟成させると、結果として、孔サイズおよび細孔容積が大きくなる。このような効果はシリカ型のゲルに特徴的であり、この場合には、熟成の効果として益々架橋した網状組織がもたらされ、これを乾燥させると、耐収縮性がより高くなり、従って結果として孔サイズがより大きくなりかつ細孔容積がより大きくなる(例えば出典Sol-Gel Science. Brinker, C.J.およびScherrer, G.W., Academic Press. 1990, 518-523頁を参照のこと)。

段階(d)では、十分な反応時間の後に、その生じた固体状の少なくとも1種の多孔質球形微細複合体を上記有機液体から室温から約250℃の範囲の温度で回収する。十分な反応時間は、上記球を回収する時にそれがその形状を保持するに十分な程の硬化を起こさせるに要する時間である。この湿っている微細複合体球を上記有機液体から回収する回収は傾しゃ法、濾過または遠心分離で達成可能である。

任意に、共沸蒸留を用いた抽出、即ち水を上記球形微細複合体から除去してそれを有機溶媒、例えばアルコールなどに置き換えることを通して、上記球を精製することも可能である。次に、この蒸留を受けさせた微細複合体にさらなる水熱処理を受けさせることも可能である。共沸蒸留は上記球形微細複合体の回収前または後に実施可能である。

この球形微細複合体を回収して任意に熟成させた後、任意にこれの乾燥を、任意に保護ガス下または真空下、室温から約250℃の範囲の温度で、この球形微細複合体を更に硬化させて安定にするに十分な時間行ってもよい。乾燥を行う時間は約1時間から約1週間であってよい。

本方法に、好適には、上記有機液体を除去した後に上記球形微細複合体の再酸性化、洗浄、濾過またはそれらの組み合わせを行うことを更に含める。再酸性化、洗浄、濾過またはそれらの組み合わせを複数回繰り返してもよい。この球形微細複合体を再び酸性にすると、例えばパーフルオロスルホン酸のナトリウム塩が活性酸性形態に変化する。再酸性化で用いるに適切な酸にはHCl、H₂SO₄および硝酸が含まれる。脱イオン水を用いて洗浄を行ってもよく、そして濾過で余分な酸を除去する。再酸性化、洗浄、濾過またはそれらの組み合わせは大気圧下室温から約100℃の範囲の温度で約1時間から約24時間の範囲の時間に渡って実施可能である。

この球形微細複合体の孔サイズおよび孔サイズ分布は数多くの反応変数、例えばpH、温度、熟成、乾燥方法および乾燥時間などの影響を受けることを確認した。この球形微細複合体(溶媒を除去する前)のpHを高くしかつ熟成時間を長くすればするほど、最終的な乾燥球形微細複合体に含まれる孔のサイズが大きくなる。

この球形微細複合体が多孔質の性質を有することは、例えば溶媒吸収などで容易に実証可能である。この球形微細複合体では、その多孔質網状組織内に存在する空気が追い出されることで発生する泡が放出されることを観察することができる。

本発明の球形微細複合体は無機酸化物の連続網状組織を含んでいて連結した多孔質通路を有し、その網状組織の中にその全体に渡って高度に分散したPFIEPが補足されていると考えている。上記無機酸化物の網状組織の中にその全体に渡って補足されているPFIEPの分布は非常に微細なサブミクロン規模である。この分布はエネルギー分散X線分析を伴う電子顕微鏡で調査可能であり、それによって元素SiおよびO(例えばシリカを用いた場合)そしてPFIEPに由来するCおよびFの分析値が得られる。本発明の球形微細複体内に存在するPFIEPの分布は非常に均一である。

本発明の球形微細複合体はイオン交換樹脂として用いるに有用であり、かつ触媒、例えば脂肪族もしくは芳香族炭化水素のアルキル化、例えばプロピレンによるナフタレンのアルキル化などで用いられる触媒、有機ヒドロパーオキシド類、例えばクメンヒドロパーオキシドなどの分解で用いられる触媒、有機化合物のスルホン化またはニトロ化で用いられる触媒、そしてヒドロキシル化合物のオキシアルキル化で用いられる触媒などとして用いるに有用である。本発明の球形微細複合体の他の触媒用途には、炭化水素の異性化およ

10

20

30

40

50

び重合、例えば1-ブテンから2-ブテン類への異性化、カルボニル化およびカルボキシ化反応、加水分解および縮合反応、エステル化およびエーテル化、水和および酸化、オリゴマー化、芳香族アシル化、芳香族ベンジル化、そして異性化および複分解反応などが含まれる。

本球形微細複合体はオレフィンの異性化で触媒として使用可能である。オレフィンの異性化は、化合物を個々の用途でより有用な異性体に変化させる時に有用である。二重結合を末端に有するオレフィン類はより高い反応性を示す傾向があることで酸化を受け易く、そのことから貯蔵に伴って問題が起こる可能性がある。従って、より安定なオレフィン形態に移行させる方が望ましい可能性がある。

オレフィンの異性化方法は骨格の異性化、二重結合の異性化または幾何学的異性化に向けたものであり得る。本発明の球形微細複合体は、二重結合の異性化そしてある種の幾何学的異性化で触媒として使用可能である。本発明の球形微細複合体を用い、温度をより高くすると、限られた度合ではあるが骨格異性化も起こる。

本球形微細複合体は、オレフィン類、例えば二重結合を少なくとも1つ有する C_4 から C_{40} の炭化水素〔上記二重結合(類)は末端にか、内部位置にか或は末端と内部位置の両方に位置する〕を用いた異性化で触媒として使用可能である。最も好適なオレフィン類は炭素原子を4から20個有するものである。このオレフィンは直鎖(ノルマル)または分枝していてもよく、そして第一または第二オレフィンであってもよく、このように、異性化反応を妨害しない1つ以上の基で置換されていてもよい。このように異性化反応を妨害しない置換基にはアルキル、アリール、ハライド、アルコキシ、エステル、エーテルまたはチオエーテルが含まれ得る。この過程を妨害し得る基はアルコール、カルボン酸、アミン、アルデヒドおよびケトンであろう。

本球形微細複合体を上記オレフィンに固定床装置内、可動床装置内、流動床装置内またはバッチ式操作で接触させる。この接触は、水素を存在させないか或は水素をオレフィンに対する水素のモル比が約0.01から約10になるような量で存在させて液相中、気液混合相中または気相中で実施可能である。水素の存在に関連させてか或は水素を存在させないで不活性な希釈剤、例えばヘリウム、窒素、アルゴン、メタン、エタンなどを存在させることも可能である。

本球形微細複合体を用いる異性化の条件に一般的には約0℃から約300℃、好適には約24℃から約250℃の範囲の反応温度を含める。圧力は気相の場合の周囲圧力から反応を液相中に維持するに十分な圧力に至る範囲であり得る。反応槽を操作する圧力は通常約1気圧から約100気圧、好適には約1気圧から約50気圧の範囲である。この反応槽に入れる触媒の量は、全体として1時間当たりの重量空間速度(weight hourly space velocity)(WHSV)が約0.1から100時⁻¹、好適には約0.1から10時⁻¹、最も好適には0.1から2時⁻¹になるような量である。

オレフィンの異性化を行っている時の接触時間が長くなると、望ましくない副生成物、例えばオリゴマー類などが生じ得る。本球形微細複合体を用いると接触時間を短くすることができ、約0.01時間から約10時間、好適には0.1時間から約5時間の範囲の接触時間を用いることができる。温度をより高くすることで接触時間を短くすることができる。

結果として生じるオレフィン類の単離では、本技術分野で知られる如何なる生成物回収案も使用可能である。典型的には、反応槽の流出液を凝縮させ、そしてそこから水素および不活性物をフラッシュ(flash)分離で除去する。次に、その凝縮させた液状生成物に分溜を受けさせることで軽質材料をその液状生成物から除去する。吸着、分溜または抽出を用いて、選択した異性体を上記液状生成物から分離してもよい。

実施例

NAFION(商標)溶液をAldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI)から購入してもよい、或は一般的には、米国特許第5,094,995号および米国特許第4,433,082号の手順を用いてPFIEPの溶液を調製することができる。以下の実施例に示すNAFION(商標)PFIEP溶液は、特に明記しな

10

20

30

40

50

い限り、DuPont Fluoroproducts (Fayetteville, NC) から入手可能な NAFION (商標) NR005、即ち NAFION (商標) 溶液であり、これはまた NAFION (商標) SE-5110 としても知られていて、これは、パーフルオロ (3, 6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド) ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ (PSEPVE)) 分子 1 個あたりに TFE 分子が約 6.3 個存在していて約 1070 の当量重量を有する樹脂から調製されたものである。NAFION (商標) NR50 触媒 [これは上記 NR005 (SE-5110) 溶液の調製で用いられた樹脂と同じ樹脂である] はデュポン社 (Wilmington, DE) からペレット形態で入手可能である (Aldrich Chemical Company が卸売)。AMBERLYST 15 (商標) スルホン化樹脂は Rohm and Haas (Philadelphia, PA) の登録商標であり、Rohm and Haas が商業的に販売している。

10

実施例 1

40 ml の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ に蒸留水を 6 g および 0.04 M の HCl を 0.6 g 加えた。この混合物を 1 時間攪拌した。このケイ素が入っている混合物に 5 重量%の NAFION (商標) 溶液 (PFIEP) を 60 ml 加えた。良好な混合を確保する目的で上記混合物を双羽根車で攪拌した。次に、メシチレンを 75 ml 加えて、その混合物を攪拌した。この迅速攪拌溶液に 0.4 M の NaOH を 30 ml 加えた後、その混合物を更に 1 時間攪拌した。生成物である球を濾過して真空下 140 °C で 2-3 時間乾燥させた。3.5 M の HCl を約 250 ml 用いてこの酸で上記球を覆って 1 時間放置することを通して、それを洗淨して再び酸性にした。この球を水で洗淨し、そして上記再酸性化と洗淨過程を全体で 4 回繰り返した。最後に、この生成物である球を約 100 ml の 25 重量%硝酸に入れて 75 °C で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗淨した。収量は約 18 g であった。この得た球形粒子各々のサイズは約 0.1 から 1.0 mm の範囲であった。各球形粒子の PFIEP 含有量は熱重量分析 (TGA) で測定して約 13 重量%であり、この TGA でそれを 400-500 °C の範囲に加熱すると、PFIEP が分解して除去された。球形粒子の測定表面積は 1 g 当たり 316 m^2 であり、測定細孔容積は 1 g 当たり 0.5 cc でありそして測定孔直径は 6 nm であった。

20

この球内に存在する PFIEP の分布は非常に均一であった。これの測定を、エポキシに入れておいた粒子を検査することを通して行った。この粒子を研磨された断面が見えるように磨いて、その粒子の内部を検査した。この粒子の分析でエネルギー分散 X 線分析を用いた。元素分析の結果、それぞれシリカ網状組織および PFIEP に由来する Si、O、F および C が存在していることが示された。この PFIEP とシリカの分布の測定を、約 100 nm の面積を分析するスポット様式で行った。また、より大きな面積も検査した。F と Si の比率は上記粒子の全領域中でほぼ同じであり、このことは均一であることを示している。

30

実施例 2

40 ml の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ に蒸留水を 6 g および 0.04 M の HCl を 0.6 g 加えた。この混合物を 1 時間攪拌した。このケイ素が入っている混合物に 5 重量%の NAFION (商標) 溶液 (PFIEP) を 60 ml 加えた。良好な混合を確保する目的で上記混合物を双羽根車で攪拌した。次に、メシチレンを 75 ml 加えて、その混合物を攪拌した。この迅速攪拌溶液に 0.4 M の NaOH を 30 ml 加えた後、その混合物を更に 1 時間攪拌した。上記メシチレン溶媒の全部を含む上記混合物をジャーの中に入れた。このジャーを密封して 75 °C のオーブンに一晩入れることで熟成を起こさせた。次に、この生成物である球を濾過して真空下 140 °C で 2-3 時間乾燥させた。3.5 M の HCl を約 250 ml 用いてこの酸で上記球を覆って 1 時間放置することを通して、それを洗淨して再び酸性にした。この球を水で洗淨し、そして上記再酸性化と洗淨過程を全体で 4 回繰り返した。最後に、この生成物である球を約 100 ml の 25 重量%硝酸に入れて 75 °C で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗淨した。収量は約 18 g であった。各球形粒子の PFIEP 含有量は TGA で測定して約 13 重量%であった。この得た球形粒子各々のサイズは約 0

40

50

． 1 から 1． 0 mm の範囲であった。各球形粒子の P F I E P 含有量は T G A で測定して約 1 3 重量％であった。測定表面積は 1 g 当たり 3 1 7 m² であり、測定細孔容積は 1 g 当たり 0． 6 8 c c でありそして測定孔直径は 8． 4 n m であった。

実施例 3

2 0 m l の S i (O C H ₃)₄ に蒸留水を 3 g および 0． 0 4 M の H C l を 0． 3 g 加えた。この混合物を 1 時間攪拌した。良好な混合を確保する目的で上記混合物を双羽根車で攪拌した。次に、メシチレンを 7 0 m l 加えて、その混合物を攪拌した。3 0 m l の 5 重量％「N A F I O N (商 標) 」溶液 (P F I E P) に約 3 0 秒かけて 0． 4 M の N a O H を 1 5 m l 加えた。この P F I E P が入っている混合物を上記ケイ素が入っている混合物に加えた。その結果として生じた混合物を 1 時間攪拌した。この生成物である球を濾過して真空下 1 4 0 ° C で 2 - 3 時間乾燥させた。3． 5 M の H C l を約 2 0 0 m l 用いてこの酸で上記固体状球を覆って 1 時間放置することを通して、それを洗浄した。この球を水で洗浄し、そして上記再酸性化と洗浄過程を全体で 4 回繰り返した。最後に、この生成物である球を約 1 0 0 m l の 2 5 重量％硝酸に入れて 7 5 ° C で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗浄した。収量は約 9 g であった。この得た球形粒子各々のサイズは約 0． 1 から 1． 0 mm の範囲であった。各球形粒子の P F I E P 含有量は T G A で測定して約 1 4 重量％であった。

10

実施例 4

2 0 m l の S i (O C H ₃)₄ に蒸留水を 3 g および 0． 0 4 M の H C l を 0． 3 g 加えた。この混合物を 1 時間攪拌した。このケイ素が入っている混合物に 5 重量％の N A F I O N (商 標) 溶液 (P F I E P) を 3 0 m l 加えた。良好な混合を確保する目的で上記混合物を双羽根車で攪拌した。次に、クメンを 7 5 m l 加えて、その混合物を攪拌した。この迅速攪拌混合物に 0． 4 M の N a O H を 1 5 m l 加えた後、その混合物を更に 1 時間攪拌した。この生成物である球を濾過して真空下 1 4 0 ° C で 2 - 3 時間乾燥させた。3． 5 M の H C l を約 2 0 0 m l 用いてこの酸で上記固体状球を覆って 1 時間放置することを通して、それを洗浄した。この球を水で洗浄し、そして上記再酸性化と洗浄過程を全体で 4 回繰り返した。最後に、この生成物である球を約 1 0 0 m l の 2 5 重量％硝酸に入れて 7 5 ° C で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗浄した。収量は約 9 g であった。この得た球形粒子各々のサイズは約 0． 1 から 1． 0 mm の範囲であった。各球形粒子の P F I E P 含有量は T G A で測定して約 1 2． 5 重量％であった。

20

30

実施例 5

4 0 m l の S i (O C H ₃)₄ に蒸留水を 6 g および 0． 0 4 M の H C l を 0． 6 g 加えた。この混合物を 1 時間攪拌した。このケイ素が入っている混合物に 5 重量％の N A F I O N (商 標) 溶液 (P F I E P) を 6 0 m l 加えた。良好な混合を確保する目的で上記混合物を双羽根車で攪拌した。次に、ホワイトケロセン (w h i t e k e r o s e n e) を 1 5 0 m l 加えて、その混合物を攪拌した。この迅速攪拌混合物に 0． 4 M の N a O H を 3 0 m l 加えた後、その結果として生じた混合物を更に 1 時間攪拌した。この生成物である球を濾過して真空下 1 4 0 ° C で 2 - 3 時間乾燥させた。3． 5 M の H C l を約 2 5 0 m l 用いてこの酸で上記固体状球を覆って 1 時間放置することを通して、それを洗浄した。この球を水で洗浄し、そして上記再酸性化と洗浄過程を全体で 4 回繰り返した。最後に、この球を約 1 0 0 m l の 2 5 重量％硝酸に入れて 7 5 ° C で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗浄した。収量は約 1 2 g であった。この得た球形粒子各々のサイズは約 0． 1 から 1． 0 mm の範囲であった。各球形粒子の P F I E P 含有量は T G A で測定して約 1 3 重量％であった。

40

実施例 6

2 0 8 g の S i (O C H ₂ C H ₃)₄ (T E O S) に蒸留水を 5 4 g および 0． 0 4 M の H C l を 1 g 加えた後、その混合物を 4 0 分間攪拌した。この T E O S 溶液を下記の調製で用いた。

(i) 6 0 m l の 5 重量％ N A F I O N (商 標) 溶液 (P F I E P) に上記混合物を 5 5 m l 加えた。良好な混合を確保する目的で上記混合物を約 3 0 に設定した双羽根車で攪拌

50

した。次に、ケロセンを200ml加えて、その混合物を攪拌した。約30秒後、この迅速攪拌混合物に0.4MのNaOHを40ml加えた後、その混合物を更に15分間攪拌した。この生成物である球を濾過して窒素流下100℃で一晩乾燥させた。3.5MのHClを約200ml用いてこの酸で上記固体状球を覆って約1時間放置することを通して、それを洗浄した。この球を水で洗浄し、そして上記再酸性化と洗浄過程を全体で4回繰り返した。最後に、この球を約100mlの25重量%硝酸に入れて75℃で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗浄した。この得た球形粒子各々のサイズは約0.1から0.3mmの範囲であった。収量は約9gであった。各球形粒子のPFIEP含有量はTGAで測定して約13重量%であった。

(ii) 60mlの5重量%NAFION(商標)溶液(PFIEP)に上記TEOS混合物を55ml加えた。良好な混合を確保する目的で上記混合物を約15に設定した双羽根車で攪拌した。次に、ケロセンを200ml加えて、その混合物を攪拌した。約30秒後、この迅速攪拌混合物に0.4MのNaOHを40ml加えた後、その混合物を更に15分間攪拌した。この生成物である球を濾過して窒素流下100℃で一晩乾燥させた。3.5MのHClを約200ml用いてこの酸で上記固体状球を覆って約1時間放置することを通して、それを洗浄した。この球を水で洗浄し、そして上記再酸性化と洗浄過程を全体で4回繰り返した。最後に、この球を約100mlの25重量%硝酸に入れて75℃で一晩放置した後、濾過して蒸留水で洗浄した。収量は約9gであった。この球形粒子各々の平均粒子直径は上記(i)のそれよりも大きかった、即ちサイズは約0.1から1.0mmの範囲であった。各球形粒子のPFIEP含有量はTGAで測定して約13重量%であった。

実施例7

球形微細複合体を用いたプロピレンによるナフタレンのアルキル化

この表題の反応を本発明の13重量%PFIEP/シリカ球形微細複合体を触媒として用いて実施して、それをNAFION(商標)触媒(NR-50)およびAMBERLYST-15(商標)と比較した。250mlの3つ口フラスコにデカリンを溶媒として75g入れ、ナフタレン(0.05M)を6.4gおよび上記固体状酸触媒を2.0g加えた。反応温度が100℃に到達するやいなやプロピレンを上記ナフタレン溶液の中にバブリングすることでアルキル化反応を開始させた。液体サンプルを採取してガスクロ(GC)分析を行った。100℃においてGCで測定したナフタレンとプロピレンの測定モル比は2.2/1.0であった。本13重量%NAFION(商標)PFIEP/シリカ球形微細複合体が最も高い活性を示す触媒であった。その結果を表1に挙げる。

表1. 固体状酸触媒を2g用いてナフタレンをプロピレンでアルキル

化する場合の100℃で1時間後のナフタレン変換率(モル%)

触媒	変換率(%)
球形微細複合体	42.2
AMBERLYST-15(商標)	10.7
NAFION(商標)	6.4

実施例8

1-ブテンから2-ブテン類への異性化

1-ブテンからシス-2-ブテン、トランス-2-ブテンおよびイソブテンへの異性化を、本発明の13重量%PFIEP/シリカ球形微細複合体を触媒として5.0g用いて、1/2"のステンレス鋼製反応槽内で周囲圧力下22℃、50℃および75℃で実施した。反応に先立って、上記球形微細複合体を真空オープンに入れて150℃で一晩乾燥させた。反応混合物の分析を、Al₂O₃/KClで被覆されている25mのPlotカラム(

10

20

30

40

50

Chrompack Inc.、Raritan, NJ) が備わっているオンラインGCを用いて行った。室温(22℃)において2.5時⁻¹の1時間当たり重量空間速度(WHSV)で1-ブテンが有意な量で2-ブテン類に変化した。n-ブテンの分配が75℃でほぼ熱力学的平衡レベル(1-ブテン、トランス-2-ブテンおよびシス-2-ブテンがそれぞれ5.3%、67.5%および27.2%)に到達した。このような条件下で生じたイソブテンおよびブテンオリゴマー類の量は痕跡量のみであった。

表2. 13重量%PFIEP/シリカ球形微細複合体を5.0g用い

てHe流量=110ml/分および1-ブテン流量=90ml

/分、即ち1-ブテンのWHSV=2.5時⁻¹にして1-ブテ

ンの異性化を周囲圧力下で行った場合の生成物分配

ブテン類 (%)	温度(℃)	22	50	75
1-ブテン		87.3	25.8	6.7
トランス-2-ブテン		5.2	44.8	65.9
シス-2-ブテン		7.5	29.4	27.4
イソブテン		-	-	-

実施例9

n-ヘプテンによるトルエンのアルキル化

トルエンおよびn-ヘプテンの両方を使用に先立って3Åモレキュラーシーブで24時間乾燥させた。丸底フラスコにトルエンを15.6gおよびn-ヘプテンを8.4g入れた後、フルオロポリマーで被覆されている磁気攪拌具を加えた。このフラスコに還流コンデンサを取り付けて、水分を最小限にする目的で上記還流コンデンサの上部に窒素流をゆっ

実施例10

置換ベンジルアルコールによるベンゼンおよびp-キシレンのベンジル化

p-メチルベンジルアルコールとベンゼンまたはp-キシレンと固体状酸触媒から成る混合物を攪拌しながらベンゼン混合物の場合には80℃の温度に加熱しそしてp-キシレン混合物の場合には100℃の温度に加熱することを通して、ベンジル化反応を実施した。このベンジル化反応で用いる固体状酸触媒に、球形の13重量%PFIEP/シリカ複合体、NAFION(商標)触媒(NR-50)およびAMBERLYST-15(商標)を含める。1つの実験では上記混合物の組成を触媒/アルコール/ベンゼン=2.0/7.5/75gにしそして別の実験では上記混合物の組成を触媒/アルコール/p-キシレン=0.5/7.5/75gにした。この反応を窒素(200cc/分)を流しながらか或は窒素を用いないで実施した。特定の時間的間隔で液体サンプルを取り出して、炎イオン化検出器(FID)が備わっているGCで分析した。反応速度と速度定数を測定した。

この酸を触媒として用いた反応では、所望のベンジル化生成物、置換ジフェニルメタン(

10

20

30

40

50

I) ばかりでなく、ベンジルアルコールの脱水で生じる生成物であるジ-*p*-メチルベンジルーテル (I I) が生じた。

上記ジ-*p*-メチルベンジルーテルはベンジル化剤として同様に使用可能である。表 3 に反応 1 時間後の生成物収率 (%) を挙げる。括弧内のデータは窒素流なしに得たデータである。窒素流はベンジル化反応に顕著な肯定的影響を与えることから、標準的な実験を全部、窒素流を用いて実施した。

表 3. *p*-メチルベンジルアルコールによるベンゼンおよび *p*-キシレンのベンジル化を固体状酸触媒を用いて 1 時間行った後の生成物収率 (%) (触媒/アルコール/ベンゼン = 2.0/7.5/75 g または 触媒/アルコール/*p*-キシレン = 0.5/7.5/75 g)

触媒	ベンゼンの場合		<i>p</i> -キシレンの場合	
	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>I</u>	<u>II</u>
球形微細複合体	81.6	18.4	100.00	0.0
NAFION(商標)	71.2(50.2)	10.3(33.6)	66.0(29.6)	16.3(13.1)
AMBERLYST-15(商標)	2.2(1.8)	1.0(1.2)	0.5(0.9)	0.7(1.6)

本発明の主たる特徴及び態様は以下のとおりである。

1. ペンダント型スルホン酸および/またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含んでいてそれが無機酸化物の網状組織内に補足されていてその全体に渡って高度に分散している微細複合体でこの微細複合体中の上記イオン交換用完全フッ素置換ポリマーの重量パーセントが約 0.1 から約 90 パーセントでかつこの微細複合体中の孔のサイズが約 0.5 nm から約 75 nm である少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を製造する方法であって、

(a) 水混和性の無機酸化物網状組織前駆体系、ペンダント型スルホン酸および/またはカルボン酸基を含むイオン交換用完全フッ素置換ポリマーを含有する水混和性液体組成物、および有機液体を一緒にすることで、二相液系を生じさせ、

(b) この二相液系を水混和性相が球の形状で有機相中に分散している状態を保持するに充分なほど攪拌し、

(c) 該無機酸化物網状組織前駆体系から無機酸化物の網状組織を形成させることで、この上に記述した特性を有する少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を生じさせ、そして

(d) この少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を回収する、
段階を含む方法。

2. 該無機酸化物をシリカ、アルミナ、チタニア、ゲルマニア、ジルコニア、アルミノシリケート、ジルコニルシリケート、酸化第二クロム、酸化ゲルマニウム、酸化銅、酸化モリブデン、酸化タンタル、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化バナジウムおよび酸化鉄から成る群から選択する上記 1 に記載の方法。

3. 該無機酸化物がシリカである上記 2 に記載の方法。

4. 該イオン交換用完全フッ素置換ポリマーがペンダント型スルホン酸基を含む上記 1 に記載の方法。

5. 該イオン交換用完全フッ素置換ポリマーをテトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド)から作られた

10

20

30

40

50

当量重量が約 800 から 2000 の樹脂から生じさせる上記 3 に記載の方法。

6. 該イオン交換完全フッ素置換ポリマーの重量パーセントを約 10 - 15 % にする上記第 5 に記載の方法。

7. 該有機液体が長鎖脂肪族化合物、芳香族化合物、1 つ以上のアルキル基で置換されている芳香族化合物、1 つ以上のアルキル基で置換されている芳香族化合物の混合物、炭素原子数が 6 から 18 のアルコール類、フェノール類、ジアルキルエーテル類、ジもしくはトリエーテル類、塩化もしくはフッ化炭化水素、および顕著には水と混和しないケトン類から成る群から選択される炭素原子数が 4 から約 40 の炭化水素である上記 1 に記載の方法。

8. 該有機液体をメシチレン、クメンおよびケロセンから成る群から選択する上記 7 に記載の方法。 10

9. 該無機酸化物網状組織前駆体系から該無機酸化物の網状組織を形成させる時に触媒を該二相液系に添加する上記 1 に記載の方法。

10. 該触媒として水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、アンモニア、水酸化アンモニウムおよびピリジンから成る群から選択される塩基を用いる上記 9 に記載の方法。

11. 該少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を熟成させることを更に含む上記 1 に記載の方法。

12. 該少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を共沸蒸留を用いた抽出で精製することを更に含む上記 1 に記載の方法。

13. 該少なくとも 1 種の球形微細複合体を再び酸性にするか、洗浄するか、濾過するか或はそれらの組み合わせを行った後に該少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を回収することを更に含む上記 1 に記載の方法。 20

14. 該孔のサイズが約 0.5 nm から約 30 nm である上記 1 に記載の方法。

15. 上記 1 または 5 に記載の少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体をオレフィンの異性化で触媒として用いる使用。

16. 上記 15 に記載の少なくとも 1 種の多孔質球形微細複合体を用いる使用であって、該オレフィンが 1-ブテンである使用。

17. 上記 1 または 5 に記載の多孔質球形微細複合体を芳香族化合物のアルキル化で触媒として用いる使用。

18. 上記 1 または 5 に記載の多孔質球形微細複合体を芳香族化合物のベンジル化で触媒として用いる使用。 30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 7 C	15/107	(2006.01)	C 0 7 C	15/107	
C 0 7 C	15/16	(2006.01)	C 0 7 C	15/16	
C 0 7 C	15/24	(2006.01)	C 0 7 C	15/24	
C 0 8 K	3/32	(2006.01)	C 0 8 K	3/32	
C 0 8 K	9/04	(2006.01)	C 0 8 K	9/04	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0
C 0 8 L	27/18	(2006.01)	C 0 8 L	27/18	

(72)発明者 サン, クン
アメリカ合衆国デラウェア州19808ウイルミントン・ニューグランドビルロード154

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 国際公開第95/019222 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 37/36