

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-526496

(P2021-526496A)

(43) 公表日 令和3年10月7日(2021.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 39/48 (2006.01)	CO1B 39/48	4G073
BO1J 29/74 (2006.01)	BO1J 29/74	Z 4G169

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2020-542317 (P2020-542317)	(71) 出願人	503148834 シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド 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
(86) (22) 出願日	令和1年6月12日 (2019.6.12)	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(85) 翻訳文提出日	令和2年8月4日 (2020.8.4)	(72) 発明者	シエ、ダン 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
(86) 国際出願番号	PCT/IB2019/054889		
(87) 国際公開番号	WO2019/239333		
(87) 国際公開日	令和1年12月19日 (2019.12.19)		
(31) 優先権主張番号	62/685,010		
(32) 優先日	平成30年6月14日 (2018.6.14)		
(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】 アルミニウムリッチ* MRE 骨格型モレキュラーシーブ

(57) 【要約】

ヘキサメトニウムカチオンの存在下で、FAU骨格型ゼオライトのゼオライト変換を介して* MRE骨格型のアルミニウムリッチなモレキュラーシーブを合成する方法を提供する。

【選択図】 図 1

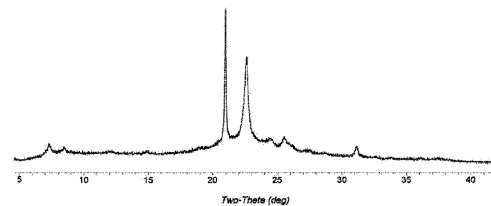


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

* M R E 骨格型のモレキュラーシーブを合成する方法であって、

(a) 以下を含む反応混合物を提供する工程：

- (1) F A U 骨格型のゼオライト；
- (2) 第 1 族又は第 2 族金属 (M) の供給源；
- (3) 水酸化物イオンの供給源；
- (4) ヘキサメトニウムカチオンを含む構造規定剤 (Q) ；
- (5) 水；と

(b) F A U 骨格型のゼオライトを * M R E 骨格型のモレキュラーシーブに転換するのに十分な結晶化条件に、反応混合物を供する工程と、
を含む、前記方法。 10

【請求項 2】

反応混合物が、モル比に関して、以下の組成：

【表 1】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30 to 100
M/SiO_2	0.05 to 0.50
Q/SiO_2	0.01 to 0.20
OH/SiO_2	0.10 to 0.30
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10 to 60.

20

を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

反応混合物が、モル比に関して、以下の組成：

【表 2】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60 to 80
M/SiO_2	0.05 to 0.20
Q/SiO_2	0.01 to 0.10
OH/SiO_2	0.12 to 0.20
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	15 to 40.

30

を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

F A U 骨格型のゼオライトが Y ゼオライトである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

第 1 族又は第 2 族金属 (M) がカリウムを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

結晶化条件が 1 2 5 ~ 2 0 0 の温度を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 7 0 未満であり、合成されたままの形態において、細 50

孔中にヘキサメトニウムカチオンを含む、*MRE骨格型のモレキュラーシープ。

【請求項8】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が、50から70未満の範囲である、請求項7に記載のモレキュラーシープ。

【請求項9】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が、50から65の範囲である、請求項7に記載のモレキュラーシープ。

【請求項10】

パラフィン含有供給原料を、脱ろう条件で、請求項7に記載の活性形態のモレキュラーシープを含む触媒と接触させる工程を含む、パラフィン含有供給原料を脱ろうする方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願への相互参照)

本出願は、2018年6月14日に提出された米国仮特許出願第62/685,010号の優先権及び利益を主張する。

【0002】

本開示は、*MRE骨格型のアルミニウリッチなモレキュラーシープ、それらの合成、及び触媒プロセスにおけるそれらの使用に関する。

20

【背景技術】

【0003】

天然及び合成の両方のゼオライト材料は、吸着剤材料として有用であり、様々なタイプの炭化水素転化反応のための触媒特性を有することが、これまでに実証されてきた。特定のゼオライト材料は、X線回折(XRD)によって決定される明確な結晶構造を有する規則正しい多孔性結晶性メタロシリケートである。ゼオライト材料内には多数の小さな空洞があり、多くの小さなチャンネル又は細孔によって相互接続されている可能性がある。これらの空洞と細孔は、特定のゼオライト材料内でサイズが均一である。これらの細孔の寸法は、特定の寸法の吸着分子を受け入れる一方で、より大きな寸法の分子を拒絶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」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ている。

30

【0004】

石油ストリームの触媒処理に使用されるゼオライト構造の1つの型(type)は、ZSM-48であり、これは、1次元の10リング細孔システムを備えた無秩序な高シリカゼオライトである。米国特許第4,397,827号は、ZSM-48とその調製方法を開示しており、その調製方法ではC2-C12アルキルアミンとテトラメチルアンモニウム化合物の混合物を使用している。ZSM-48の骨格(frame work)構造には、国際ゼオライト構造委員会によって3文字のコード、*MREが割り当てられている。

【0005】

R.F.Loboraによれば、ZSM-48は、1つの材料のためのコードではなく、様々な程度の無秩序さを有する材料のファミリーのためのコードである(J.Am.Chem.Soc.2002年,124巻,13222-13230頁)。T.Williammarらは、*MRE骨格型の他の材料には、COK-8(Chem.Mater.2009年,21巻,371-380頁に記載)、EU-2(米国特許第5,098,685号に記載)、EU-11(J.Catal.1984年,85巻,135-142頁に記載)、IZM-1(米国特許第7,771,703号に記載)、及びZBM-30(ヨーロッパ特許出願番号0046504に記載)が含まれることを報告している(Z.Krystallogr.2013年,228巻,11-27頁)。米国特許第9,802,830号は、モレキュラーシープSSZ-91(ゼオライトのZSM-48ファミリーに属するモレキュラーシープ)を開示している。

40

50

【0006】

多くの有機化合物が、*MRE骨格型のモレキュラーシーブの合成に向けられたものであることが示されており、これには、有機直鎖アミン及びポリアミン化合物、ジ四級アルキルアンモニウム化合物、グリコールなどが含まれる。

【0007】

米国特許第5,075,269号及び第7,482,300号は、ヘキサメトニウム塩規定剤 (directing agent) の存在下で、シリカ及びアルミナの従来の供給源を使用するZSM-48の合成を開示している。米国特許第5,075,269号に従って調製されたZSM-48は、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が少なくとも100であると報告されている。その合成例では、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が170のゼオライトを生成した。米国特許第7,482,300号に従って調製されたZSM-48は、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が110未満であると言われているが、実施例で報告されている最低の SiO_2 / Al_2O_3 モル比は約80である。

10

【0008】

ゼオライトは、より密度の高い骨格構造 (例えば、石英など) への転換に対して速度論的に (熱力学的にではなく) 安定している。結果として、それらの合成により、最終的なターゲット構造を形成する過程で中間の安定構造の形成を伴うことが多く、これらは、特定の有機又は無機カチオンの使用によってのみ安定化されることが多い。最近、あるゼオライト構造から別のゼオライト構造への変換 (ゼオライト変換: interzeolite transformation) が検討されている。これにより、特定の構造を選択的に合成するための戦略を提供でき、合成時間が短縮されることが多いためである。しかしながら、そのようなゼオライト変換のメカニズムの詳細は不明なままであり、それらの成功の予測は主に経験的である。

20

【0009】

本開示によれば、ヘキサメトニウムカチオンの存在下でのFAU骨格型のアルミノケイ酸塩ゼオライトのゼオライト転換 (interzeolite conversion) が、以前に例示されたものよりも、高いアルミニウム濃度での*MRE骨格型のモレキュラーシーブの生産に効果的であることが見出された。

【発明の概要】

【0010】

一態様では、*MRE骨格型のモレキュラーシーブを合成する方法が提供され、この方法は、(a)以下を含む反応混合物を提供する工程: (1)FAU骨格型のゼオライト; (2)第1族又は第2族金属(M)の供給源; (3)ヘキサメトニウムカチオンを含む構造規定剤(Q); (4)水酸化物イオンの供給源; (5)水、と、(b)FAU骨格型のゼオライトを*MRE骨格型のモレキュラーシーブに転換するのに十分な結晶化条件に、反応混合物を供する工程、とを含む。

30

【0011】

別の実施形態では、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比が70未満であり、合成されたままの形態において、細孔中にヘキサメトニウムカチオンを含む、*MRE骨格型のモレキュラーシーブが提供される。

40

【0012】

更なる実施形態では、パラフィン含有供給原料を、脱ろう条件で、本明細書に開示された活性形態のモレキュラーシーブを含む触媒と接触させる工程を含む、パラフィン含有供給原料を脱ろうする方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】例1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。

【0014】

【図2】例1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

50

真 (SEM) 画像である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<導入>

「ゼオライト」という用語は、一般に、酸素原子を共有することによりアルミニウム及びシリコン原子が三次元骨格で架橋されている、 SiO_4 及び AlO_4 四面体のネットワークを示す微孔性結晶性材料を指す。

【0016】

「モレキュラーシープ」という用語は、「ゼオライト」又は「微孔性結晶性材料」という用語と同義に使用される。

10

【0017】

「骨格型 (framework type)」という用語は、「Atlas of Zeolite Framework Types」(第6改訂版、Elsevier、2007年)に記載されている意味で使用されている。

【0018】

「合成されたまま (as-synthesized)」という用語は、結晶化後、構造規定剤を除去する前の形態のモレキュラーシープを指すために、本明細書では使用される。

【0019】

「無水」という用語は、物理的に吸着された水と化学的に吸着された水の両方を実質的に含まないモレキュラーシープを指すために、本明細書では使用される。

20

【0020】

本明細書で使用するとき、周期表の族の番号付け方式は、文献 (Chem. Eng. News 1985年、63(5)巻、26-27頁)に開示されているとおりである。

【0021】

<反応混合物>

一般に、*MRE骨格型のモレキュラーシープは、次の工程によって合成することができる：

(a) 以下を含む反応混合物を提供する工程：(1) FAU骨格型のゼオライト；(2) 第1族又は第2族金属(M)の供給源；(3) ヘキサメトニウムカチオンを含む構造規定剤(Q)；(4) 水酸化物イオンの供給源；(5) 水、及び(b) FAU骨格型のゼオライトを*MRE骨格型のモレキュラーシープに転換するのに十分な結晶化条件に、反応混合物を供する工程。

30

【0022】

反応混合物は、モル比に関して、表1に特定された範囲内の組成を有することができる：

【表 1】

表 1

反応物	有用 (Useful)	例示
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30 to 100	60 to 80
M/SiO_2	0.05 to 0.50	0.05 to 0.20
Q/SiO_2	0.01 to 0.20	0.01 to 0.10
OH/SiO_2	0.10 to 0.30	0.12 to 0.20
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10 to 60	15 to 40

10

ここで、組成変数 M 及び Q は、本明細書において上記で説明したとおりである。

【0023】

FAU 骨格型のゼオライトは、Y ゼオライトであってもよい。このゼオライトは、5 ~ 100 (例えば、12 ~ 100、12 ~ 80、30 ~ 100、30 ~ 80、60 ~ 100、60 ~ 80) の範囲で $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有してもよい。

20

【0024】

FAU 骨格型のゼオライトは、2 つ以上のゼオライトを含むことができる。2 つ以上のゼオライトは、異なるシリカ対アルミナモル比を有する Y ゼオライトであってもよい。

【0025】

反応混合物は、酸化ケイ素の非ゼオライト供給源を本質的に含まなくてもよい。酸化ケイ素の非ゼオライト供給源の例には、コロイドシリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、及びテトラアルキルオルトケイ酸塩が含まれる。追加的又は代替的に、反応混合物は、酸化アルミニウムの非ゼオライト供給源を本質的に含まなくてもよい。酸化アルミニウムの非ゼオライト供給源の例には、水和アルミナ、水酸化アルミニウム、アルカリ金属アルミン酸塩、アルミニウムアルコキシド、及び水溶性アルミニウム塩 (例えば、硝酸アルミニウム) が含まれる。「本質的に含まない」という用語は、「酸化ケイ素及び / 又は酸化アルミニウムの非ゼオライト供給源を本質的に含まない」のように、この用語が指す組成物に、そのような意図的に添加された材料が存在しないが、これらの種を外来不純物として含む可能性がある状態を指す。「本質的に含まない」という用語が使用される場合、追加の代替的な実施形態は、その用語が指す種が 0.1 重量%未満 (例えば、0.05 重量%未満、0.025 重量%未満、0.01 重量%未満、又は 0 重量%) で存在し得るものを含む。

30

【0026】

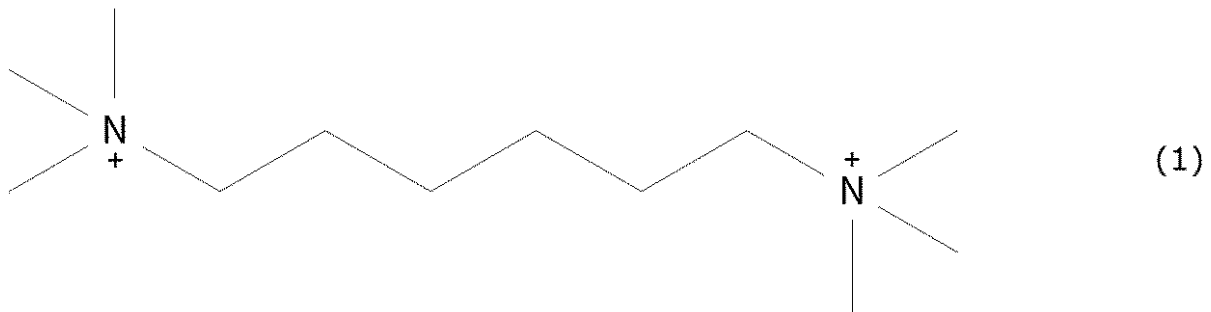
適切な第 1 族又は第 2 族金属には、ナトリウム、カリウム及びカルシウムが含まれ、カリウムが好ましい。その金属は、一般に水酸化物として反応混合物中に存在する。

40

【0027】

構造規定剤 (Q) は、以下の構造 (1) で表されるヘキサメトニウムカチオンを含む。

【化 1】



10

【0028】

Qの適切な供給源は、ジ四級アンモニウム化合物の水酸化物及び/又は他の塩である。

【0029】

反応混合物はまた、ZSM-48などのモレキュラーシーブ材料のシードを、望ましくは反応混合物の0.01~10,000重量ppm(例えば、100~5000重量ppm)の量で含んでもよい。

【0030】

本明細書に記載される各実施形態では、反応混合物は、複数の供給源によって供給されてもよい。また、2つ以上の反応成分が、1つの供給源によって提供されてもよい。

20

【0031】

反応混合物は、バッチ式又は連続的に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、モルフォロジー及び結晶化時間は、反応混合物の性質及び結晶化条件によって変化し得る。

【0032】

< 結晶化及び合成後の処理 >

上記の反応混合物からのモレキュラーシーブの結晶化は、適切な反応容器(例えば、ポリプロピレン・ジャー又はテフロンライニング又はステンレス鋼・オートクレーブなど)内の、静的、回転又は攪拌条件下、125~200の温度で、使用されるその温度で結晶化が起こるのに十分な時間(例えば、72~600時間)行うことができる。結晶化は通常、オートクレーブ内で行われるため、反応混合物には自己発生圧力がかかる。

30

【0033】

モレキュラーシーブ結晶が形成されると、固体生成物を、遠心分離やろ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分離する。その結晶を水洗し、次いで乾燥して、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未満の温度で行われる。

【0034】

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、合成で使用された構造規定剤の少なくとも一部を含んでいる。

【0035】

合成されたままのモレキュラーシーブは、その合成で使用された構造規定剤(Q)の一部又はすべてを除去するために、その後の処理に供してもよい。この処理は、合成されたままの材料を、少なくとも約370の温度で少なくとも1分間、一般には約24時間以下で加熱できる熱処理によって、都合よく行うことができる。熱処理は、約925までの温度で行うことができる。大気圧より低い圧力、及び/又は大気圧より高い圧力を熱処理に使用することができるが、便宜上の理由から大気圧が望ましい。追加的に又は代替的に、構造規定剤を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他、Micropor.Mesopor.Mater.2004年、76巻、17-22頁を参照)。有機物枯渇(organic-depleted)生成物、特に金属、水素、及び/又はアンモニウムの形態での有機物枯渇生成物は、特定の有機(例えば

40

50

、炭化水素) 転化反応の触媒作用において、特に有用であり得る。本開示では、水素形態での有機物枯渇モレキュラーシーブは、金属機能の有無にかかわらず、「活性形態」のモレキュラーシーブと呼ばれる。

【0036】

所望の程度まで、合成されたままのモレキュラーシーブ中の任意の第1族又は第2族金属カチオン(例えば、 K^+)は、他のカチオンとのイオン交換による当該分野で周知の技術に従って置換することができる。カチオンの置換には、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)、及びそれらの組合せが含まれ得る。特に好ましい置換カチオンには、特定の炭化水素転化反応のために触媒活性を特に調整することができるものが含まれる。これらには、水素、希土類金属、及び元素周期表の第2族～第15族の金属が含まれ得る。

10

【0037】

本開示の*MRE骨格型のモレキュラーシーブは、水素化成分と密接に組み合わせることができる。金属水素化成分は、周期律表の第6族～第12族(例えば、第6族及び第8～第10族)に由来してもよい。そのような金属の例には、モリブデン(Mo)、タンゲステン(W)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)及びプラチナ(Pt)、特にパラジウム又はプラチナが含まれる。水素化金属の混合物も使用することができ、例えば、Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W及びPt/Pd、特にPt/Pdを使用することができる。1つ又は複数の水素化金属の量は、触媒に基づいて、0.1～5重量%の範囲であってもよい。金属を触媒上に担持する方法はよく知られており、例えば、水素化成分の金属塩による触媒の含浸及び加熱が含まれる。

20

【0038】

<モレキュラーシーブの特徴付け>

その合成されたままの無水の形態において、本開示のモレキュラーシーブは、表2に記載されているように以下のモル関係を含む化学組成を有することができる：

【表2】

表2

	幅広 (Broad)	例示
SiO_2/X_2O_3	30 to 80	50 to 70
Q/ SiO_2	>0 to 0.1	>0 to 0.1
M/ SiO_2	>0 to 0.1	>0 to 0.1

30

ここで、組成変数Q及びMは、本明細書において上記で説明したとおりである。

【0039】

合成されたままの*MRE骨格型モレキュラーシーブは、30～80(例えば、35～80、40～80、45～80、50～80、55～80、30～70、35～70、40～70、45～70、50～70、55～70、30～<70、35～<70、40～<70、45～<70、50～<70、55～<70、35～65、40～65、45～65、50～65、又は55～65)の範囲で SiO_2/Al_2O_3 モル比を有してもよい。

40

【0040】

*MRE骨格型モレキュラーシーブは、COK-8、EU-2、EU-11、IZM-1、SSZ-91、ZBM-30、及びZSM-48の少なくとも1つを含むことができる。

50

【0041】

本開示の * M R E 骨格型モレキュラーシーブは、非 * M R E 材料 (n o n - * M R E m a t e r i a l s) を実質的に含まなくてもよい。本明細書で使用される「非 * M R E 材料を実質的に含まない」という用語は、このモレキュラーシーブが 3 . 5 重量 % 以下 (例えば、0 ~ 3 . 5 重量 %、2 重量 % 以下、1 重量 % 以下、又は X R D で検出できない量) の不純物を含むことを意味し、重量 % (w t . %) の値は、不純物と純相 * M R E 材料の合計重量に基づく。非 * M R E 材料の例には、アモルファス材料、ケニヤアイト、マガディアイト、E U - 1、F A U、及び Z S M - 5 0 が含まれる。

【0042】

本明細書に提示された粉末 X 線回折パターンは、標準的な技術によって収集した。放射線は C u K 放射線であった。2 の関数 (はブラッグ角度) としてのピークの高さと位置は、ピークの相対強度から読み取られ (バックグラウンドを調整)、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。

10

【0043】

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て生じる場合がある。更に、無秩序な材料及び / 又は十分に小さい結晶は、ピークの形状と強度に影響を与え、大幅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、調製に使用される有機化合物のばらつきからも生じ得る。焼成もまた、X R D パターンにわずかなシフトをもたらす場合がある。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。

20

【0044】

< 吸着及び触媒作用 >

本明細書に開示される方法によって調製されるモレキュラーシーブは、商業的 / 産業的に現在重要とされるものの多くを含む多種多様な有機化合物 (例えば、炭化水素) 転化プロセスを触媒するための吸着剤又は触媒として使用することができる。

【0045】

有機化合物の転化プロセスで使用される多くの触媒の場合と同様に、本開示の * M R E 骨格型モレキュラーシーブを、有機転化プロセスで使用される温度及び他の条件に耐性のある別の材料に組み込むことが望ましい場合がある。そのような材料には、活性及び不活性材料、並びに合成又は天然に存在するゼオライトが含まれ、粘土、シリカ及び / 又は金属酸化物 (アルミナなど) などの無機材料も含まれる。後者の材料は、天然に存在するものであってもよく、あるいはゼラチン状の沈殿物又はゲルの形態 (シリカと金属酸化物の混合物を含む) であってもよい。

30

【0046】

材料を、活性である本開示の * M R E 骨格型モレキュラーシーブと共に (すなわち、その材料と組み合わせて、又はその新しい結晶の合成中に存在して) 使用すると、特定の有機転化プロセスにおいて、触媒の転化率及び / 又は選択率が変化する傾向がある。不活性材料は、所与のプロセスにおける転化量を制御するための希釈剤として適切に機能し、これにより、反応速度を制御するための他の手段を採用することなく、経済的かつ秩序のある方法で生成物を得ることができる。これらの材料は、天然の粘土 (例えば、ベントナイト及びカオリン) に組み込まれて、商業的な運転条件下で触媒の破砕強度を改善することができる。

40

【0047】

本開示の * M R E 骨格型モレキュラーシーブと複合化できる天然の粘土には、モンモリロナイトとカオリンファミリーを含めることができ、これらのファミリーには、サブベントナイト、及び一般的にディキシー、マクナミー、ジョージア及びフロリダの粘土として知られているカオリン、又は主な鉱物成分がハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、若しくはアナウキサイトである他の粘土が含まれる。そのような粘土は、最初に採掘されたままの状態、あるいは焼成、酸処理又は化学修飾を受けた後の状態で使用することができる。これらのバインダー材料は、様々な炭化水素の転化プロセスで発

50

生する温度及びその他の条件（例えば、機械的摩耗）に対して、耐性がある。したがって、本開示の方法によって製造されたモレキュラーシーブは、バインダーを含む押出物の形態で使用されてもよい。それらは、典型的には、錠剤、球体、又は押出物を形成することによって結合される。押出物は、通常、モレキュラーシーブを（任意にバインダーの存在下で）押し出し、得られた押出物を乾燥及び焼成することにより形成される。

【0048】

上記の材料の代わりに、又は上記の材料に加えて、本開示の*MRE骨格型モレキュラーシーブは、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア及び/又は1つ以上の三元組成物（シリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア及びシリカ-マグネシア-ジルコニアなど）などの多孔質マトリックス材料と複合化することができる。

10

【0049】

本開示の*MRE骨格型モレキュラーシーブと無機酸化物マトリックスの相対比率は、*MRE骨格型モレキュラーシーブの含有量が複合体の1~90重量%（例えば、2~80重量%）の範囲で大きく変動する。

【0050】

本開示の*MRE骨格型モレキュラーシーブは、高い活性が重要である有機化合物転化反応の触媒として有用であり得る。例えば、水素化成分（例えば、Pt Pd）と組み合わせると、本開示の*MRE骨格型モレキュラーシーブは、パラフィン系炭化水素供給原料の脱ろうにおける触媒として有用であり得る。

20

【0051】

適切な供給原料は、潤滑油基油である。そのような供給原料は、ろう含有原料であって、ASTM D86又はASTM D2887で測定して、典型的には、650°F（343°C）より10%高い蒸留点を有する潤滑油範囲で沸騰するものであり、鉱物又は合成源から得られる。この原料は、溶剤精製プロセスから得られるオイル（例えば、ラフィネート、部分溶剤脱ろ油、脱アスファルト油、留出物、真空ガス油、コーカーガス油、スラックワックス、脚油など、及びフィッシャー・トロプシュワックス）など、多くの供給源から得られる。好ましい原料は、スラックワックス及びフィッシャー・トロプシュワックスである。スラックワックスは、典型的には、溶剤又はプロパン脱ろうによって炭化水素原料から得られる。スラックワックスは、いくらかの残留油を含み、典型的には脱油される。脚油（foot oils）は、脱脂したスラックワックスから得られる。フィッシャー・トロプシュワックスは、フィッシャートロプシュ合成プロセスによって調製される。

30

【0052】

脱脂条件には、温度が最大426°C（例えば、250~400°C又は275~350°C）；圧力が79.1kPa~20.79MPa（100~3000psig）、例えば1480kPa~17.34MPa（200~2500psig）；液体毎時空間速度が、0.1~10h⁻¹（例えば、0.1~5h⁻¹）；及び水素処理ガスの割合が、45~1780m³/m³（250~10000scf/B）、例えば89~890m³/m³（500~5000scf/B）であることが含まれる。

40

【実施例】

【0053】

以下の例示的な例は、非限定的であることを意図している。

【0054】

[例1]

3.19gの脱イオン水、0.10gの45%KOH溶液、0.48gの20%ヘキサメトニウム水酸化物溶液、及び0.50gのCBV780 Yゼオライト（Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃モル比=80）をテフロンライナー内で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次に、ライナーに蓋をして

50

、 Parr Steelオートクレーブリアクター内に置いた。次に、オートクレーブを 160 に加熱したオープン内に置き、6日間静置した。冷却されたリアクターから取り出し、遠心分離し、脱イオン水で洗浄し、95 で乾燥して、固体生成物を回収した。

【0055】

得られた生成物を、粉末XRD及びSEMで分析した。合成されたままの生成物の粉末XRDパターンを図1に示す。この粉末XRDパターンは、純粋な*MRE骨格型モレキュラーシープである生成物と一致している。生成物のSEM画像を図2に示す。このSEM画像は、結晶の均一な領域を示している。

【0056】

得られた生成物は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が64.1であり、誘導結合プラズマ(ICP)元素分析によって決定された。

10

【0057】

[例2]

13.68gの脱イオン水、0.40gの45%KOH溶液、0.76gの20%ヘキサメトニウム水酸化物溶液、及び2.00gのCBV760 Yゼオライト(Zeolyst International、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=60)をテフロンライナー内で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次に、ライナーに蓋をして、Parr Steelオートクレーブリアクター内に置いた。次に、オートクレーブを170 に加熱したオープン内に置き、6日間静置した。冷却されたリアクターから取り出し、遠心分離し、脱イオン水で洗浄し、95 で乾燥して、固体生成物を回収した。

20

【0058】

得られたゼオライト生成物は、粉末XRD及びSEMにより、純粋な*MRE型骨格のモレキュラーシープであると同定された。

【0059】

得られた生成物は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が59.2であり、ICP元素分析によって決定された。

【0060】

[例3]

20.06gの脱イオン水、0.60gの45%KOH溶液、1.71gの20%ヘキサメトニウム水酸化物溶液、及び3.00gのCBV760 Yゼオライト(Zeolyst International、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=60)をテフロンライナー内で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次に、ライナーに蓋をして、Parr Steelオートクレーブリアクター内に置いた。次に、オートクレーブを170 に加熱したオープン内に置き、6日間静置した。冷却されたリアクターから取り出し、遠心分離し、脱イオン水で洗浄し、95 で乾燥して、固体生成物を回収した。

30

【0061】

得られたゼオライト生成物は、粉末XRD及びSEMにより、*MRE型骨格のモレキュラーシープと微量のEUO型骨格のモレキュラーシープの混合物であると同定された。

【0062】

[例4]

19.15gの脱イオン水、0.60gの45%KOH溶液、2.86gの20%ヘキサメトニウム水酸化物溶液、及び3.00gのCBV760 Yゼオライト(Zeolyst International、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=60)をテフロンライナー内で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次に、ライナーに蓋をして、Parr Steelオートクレーブリアクター内に置いた。次に、オートクレーブを170 に加熱したオープン内に置き、6日間静置した。冷却されたリアクターから取り出し、遠心分離し、脱イオン水で洗浄し、95 で乾燥して、固体生成物を回収した。

40

【0063】

得られたゼオライト生成物は、粉末XRD及びSEMにより、*MRE型骨格のモレキュラーシープとEUO型骨格のモレキュラーシープの混合物であると同定された。

50

【 0 0 6 4 】

[例 5]

20.98 g の脱イオン水、0.60 g の 45% KOH 溶液、2.86 g の 20% ヘキサメトニウム水酸化物溶液、及び 3.00 g の CBV760 Yゼオライト (Zeolyst International、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 60) をテフロンライナー内で混合した。得られたゲルを均質になるまで攪拌した。次に、ライナーに蓋をして、Parr Steelオートクレーブリアクター内に置いた。次に、オートクレーブを 170 に加熱したオープン内に置き、6日間静置した。冷却されたリアクターから取り出し、遠心分離し、脱イオン水で洗浄し、95 で乾燥して、固体生成物を回収した。

【 0 0 6 5 】

得られたゼオライト生成物は、粉末 XRD 及び SEM により、*MRE 型骨格のモレキュラーシーブと EUO 型骨格のモレキュラーシーブの混合物であると同定された。

【 0 0 6 6 】

[例 6]

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、窒素と空気の混合気流の下で混合気流を 1 / 分の速度で 540 に加熱して、焼成し、540 で 5 時間保持し、冷却し、次いで粉末 XRD で分析した。粉末 XRD データは、有機 SDA を除去するための焼成後も材料が安定していることを示している。焼成した試料を、吸着質としてアルゴンを使用し、密度関数理論法を介して、マイクロ細孔容積分析にかけた。モレキュラーシーブは、 $0.08 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を示した。

10

20

【 図 1 】

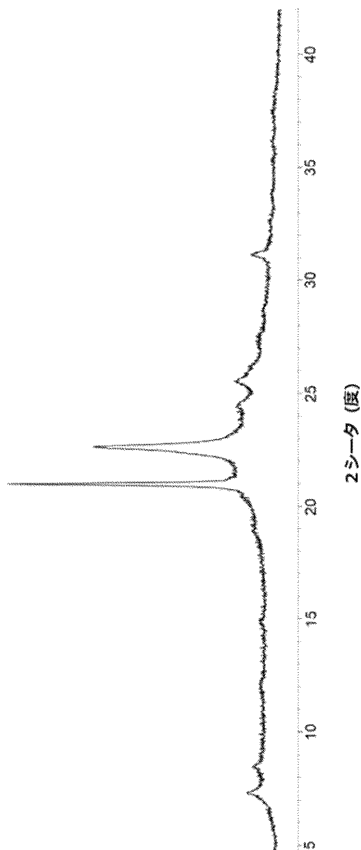


図 1

【 図 2 】

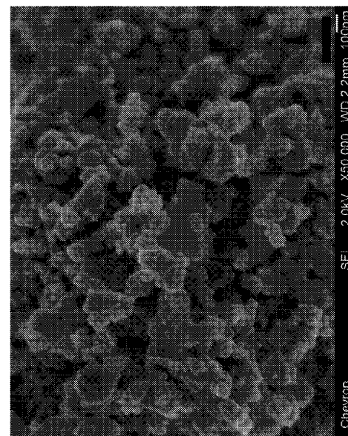


FIG. 2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2019/054889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B39/02 C01B39/48 C10G45/64 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/056869 A1 (OJO ADEOLA FLORENCE [US] ET AL) 2 March 2017 (2017-03-02) paragraphs [0016] - [0023], [0043] - [0055], [0069], [0086] - [0089] the whole document -----	1-10
X	US 2015/114882 A1 (NAGAYASU YOSHIYUKI [JP] ET AL) 30 April 2015 (2015-04-30) paragraphs [0141] - [0144]; claims 1-8; examples 1-3 the whole document -----	7-10
A	US 2015/114882 A1 (NAGAYASU YOSHIYUKI [JP] ET AL) 30 April 2015 (2015-04-30) paragraphs [0141] - [0144]; claims 1-8; examples 1-3 the whole document -----	1-6
X	US 2009/076317 A1 (LAI WENYIH FRANK [US] ET AL) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraphs [0035] - [0050], [0053] - [0056]; examples 3,5,6,7,8 the whole document -----	7-10
A	US 2009/076317 A1 (LAI WENYIH FRANK [US] ET AL) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraphs [0035] - [0050], [0053] - [0056]; examples 3,5,6,7,8 the whole document -----	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 22 October 2019		Date of mailing of the international search report 31/10/2019
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Follens, Lana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2019/054889

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(a)	Publication date
US 2017056869	A1	02-03-2017	NONE

US 2015114882	A1	30-04-2015	CN 104220562 A 17-12-2014
			JP 6001531 B2 05-10-2016
			JP W02013147190 A1 14-12-2015
			KR 20140146127 A 24-12-2014
			MY 167393 A 16-08-2018
			US 2015114882 A1 30-04-2015
			WO 2013147190 A1 03-10-2013

US 2009076317	A1	19-03-2009	CA 2699155 A1 26-03-2009
			CN 101801848 A 11-08-2010
			EP 2200939 A2 30-06-2010
			JP 5677844 B2 25-02-2015
			JP 2010538964 A 16-12-2010
			KR 20100074198 A 01-07-2010
			US 2009076317 A1 19-03-2009
			WO 2009038740 A2 26-03-2009

 フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

Fターム(参考) 4G073 BA01 BA02 BA05 BA08 BA75 BB24 BB43 BB48 BD07 BD10
 CZ03 CZ05 CZ50 FB03 FB30 FC04 FC13 FC19 FC25 FC30
 GA01 GA03 GA14 GB02 GB03 UA04 UA06
 4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BC72B BC75B BE01C BE15C BE17C CB02
 CC06 EC06Y FB05 FB36 FB57 FC02 FC07 ZA32B ZB01 ZB03
 ZB08 ZB09 ZC04