

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6327729号  
(P6327729)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 39/48 (2006.01)  
C O 7 D 207/06 (2006.01)

F 1

C O 1 B 39/48  
C O 7 D 207/06

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-543963 (P2016-543963)  
 (86) (22) 出願日 平成26年9月17日 (2014.9.17)  
 (65) 公表番号 特表2016-537293 (P2016-537293A)  
 (43) 公表日 平成28年12月1日 (2016.12.1)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/055990  
 (87) 國際公開番号 WO2015/042094  
 (87) 國際公開日 平成27年3月26日 (2015.3.26)  
 審査請求日 平成29年6月8日 (2017.6.8)  
 (31) 優先権主張番号 14/030,572  
 (32) 優先日 平成25年9月18日 (2013.9.18)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 503148834  
 シエブロン 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 94  
 583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ  
 ャニオン・ロード 6001  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 エロマリ、サレー アリ  
 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 岡田 隆介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コロイド状アルミノケイ酸塩及び新規な構造規定剤を使用するCHA型分子ふるいの調製法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) (1) コロイド状アルミノケイ酸塩；(2) N-シクロヘキシル-N-メチルピロリジニウム、N-メチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウム、N-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウム、及びこれらの混合物からなる群から選択されるカチオン構造規定剤；(3) 周期表の1族及び2族から選択される元素の少なくとも1種の供給源；(4) 水酸化物イオン；及び(5) 水を含有する反応混合物を調製すること；並びに

(b) 前記反応混合物を、CHA型分子ふるいの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に置くこと

を含む、CHA型分子ふるいを調製する方法。

## 【請求項2】

前記分子ふるいが、モル比換算で以下のものを含む反応混合物から調製される、請求項1に記載の方法：

## 【表 1】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	10 – 300
$\text{M} / \text{SiO}_2$	0.01 – 0.3
$\text{Q} / \text{SiO}_2$	0.05 – 0.4
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0.1 – 0.8
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	5 – 50

10

表中：

- (1) Mは、周期表の1族及び2族から選択される少なくとも1種の元素であり；そして  
(2) Qは、前記カチオン構造規定剤である。

## 【請求項 3】

前記分子ふるいが、モル比換算で以下のものを含む反応混合物から調製される、請求項2に記載の方法：

## 【表 2】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	20 – 100
$\text{M} / \text{SiO}_2$	0.02 – 0.1
$\text{Q} / \text{SiO}_2$	0.1 – 0.3
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0.2 – 0.4
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	15 – 30

20

表中：

- (1) Mは、周期表の1族及び2族から選択される少なくとも1種の元素であり；そして  
(2) Qは、前記カチオン構造規定剤である。

## 【請求項 4】

30

前記反応混合物が、CHA種結晶を更に含む、請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、コロイド状アルミノケイ酸塩組成物、並びに、N - シクロヘキシリ - N - メチルピロリジニウム、N - メチル - N - (3 - メチルシクロヘキシリ)ピロリジニウム、N - エチル - N - (3 - メチルシクロヘキシリ)ピロリジニウム、及びこれらの混合物からなる群から選択されるカチオン構造規定剤を使用してCHA型分子ふるいを調製する方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

分子ふるいは、結晶性材料のうちで商業的に重要な分類に属する。それらは、明確なX線回折パターンによって実証される秩序化された細孔構造を有する明確な結晶構造を有する。結晶構造により、様々な種について特徴的な空洞(cavities)及び細孔が規定される。

## 【0003】

構造コードCHAを有するものとして国際ゼオライト学会(IZA)によって同定される分子ふるい群が知られている。例えば、SSZ-13として知られる分子ふるいは、既知の結晶性CHA材料である。そのことは、1985年10月1日に発行されたZone

50

s の米国特許第 4 , 5 4 4 , 5 3 8 号に開示されている。当該特許では、 S S Z - 1 3 分子ふるいが、構造規定剤 ( s t r u c t u r e - d i r e c t i n g a g e n t : S D A ) としての N - アルキル - 3 - キヌクリジノ - ルカチオン、 N , N , N - トリアルキル - 1 - アダマンタアンモニウムカチオン及び / 又は N , N , N - トリアルキル - 2 - エキソアミノノルボルナンカチオンの存在下で調製される。

【 0 0 0 4 】

2 0 0 7 年 1 2 月 1 3 日に公開された C a o らの米国公開第 2 0 0 7 - 0 2 8 6 7 9 8 号には、 N , N , N - トリメチル - 2 - アダマンタアンモニウムカチオンを含む種々の S D A を使用する C H A 型分子ふるいの調製について開示されている。

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかし、 C H A 材料を作製するために有用な既知の S D A は複雑であり、典型的に、 C H A 材料を生成するのに必要な量にて商業的規模で入手することはできない。加えて、反応混合物中の既知の C H A の S D A の濃度を絶対的な最小値にまで減少させるか、あるいは、それらを、より安価であり、より単純であり、及び / 又は生成物を形成するのに必要な時間を減少させる S D A と全体的に置換する継続した必要性が存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

現在、 C H A 型分子ふるいは、本明細書中で以下に記載する新規な構造規定剤の少なくとも 1 種の存在下でコロイド状アルミノケイ酸塩を使用して調製することができることが見出された。

20

【 0 0 0 7 】

発明の要約

本発明に従って、結晶化条件下で、( 1 ) コロイド状アルミノケイ酸塩組成物；( 2 ) 以下の( 1 )から( 3 )の構造によって表される、少なくとも 1 種の新規な構造規定剤；( 3 ) 周期表の 1 族及び 2 族から選択される元素の少なくとも 1 種の供給源；及び( 4 ) 水酸化物イオンを接触させることにより、 C H A 型分子ふるいを調製する方法が提供される。

【 0 0 0 8 】

30

本発明は、更に、

( a ) ( 1 ) コロイド状アルミノケイ酸塩組成物；( 2 ) 以下の( 1 )から( 3 )の構造によって表される、少なくとも 1 種の新規な構造規定剤；( 3 ) 周期表の 1 族及び 2 族から選択される元素の少なくとも 1 種の供給源；( 4 ) 水酸化物イオン；及び( 5 ) 水を含有する反応混合物を調製すること；並びに

( b ) 前記反応混合物を、 C H A 型分子ふるいの結晶を形成するのに十分な結晶化条件に置くこと

により、 C H A 型分子ふるいを調製する方法を含む。

【 0 0 0 9 】

形成された分子ふるいが中間材料である場合、本発明の方法には、目標とする分子ふるいを得るために、更なる結晶化後の処理（例えば、合成後のヘテロ原子格子置換又は酸浸出）が含まれる。

40

【 0 0 1 0 】

本発明は、更に、合成したままで且つ無水状態の、モル比換算で以下のような組成を有する C H A 型分子ふるいを提供する。

【表1】

	最大の範囲	二次的な範囲
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 – 300	20 – 100
Q / SiO <sub>2</sub>	0.05 – 0.4	0.1 – 0.3
M / SiO <sub>2</sub>	0.01 – 0.3	0.02 – 0.1

表中、

10

(1) Mは、周期表の1族及び2族からの元素からなる群から選択され；そして

(2) Qは、以下の(1)から(3)の構造によって表される、少なくとも1種の新規な構造規定剤である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

【図1】図1は、本発明の例6に従って調製された、作製したままの(as-made)アルミノケイ酸塩CHA分子ふるいの粉末X線回折(XRD)パターンを示す。

## 【0012】

【図2】図2は、本発明の例6に従って調製された、か焼されたアルミノケイ酸塩CHA分子ふるいの粉末XRDパターンを示す。

20

## 【0013】

【図3】図3は、本発明の例8に従って調製された、作製したままのアルミノケイ酸塩CHA分子ふるいの粉末XRDパターンを示す。

## 【0014】

【図4】図4は、本発明の例8に従って調製された、か焼されたアルミノケイ酸塩CHA分子ふるいの粉末XRDパターンを示す。

## 【0015】

【図5】図5は、本発明の例10に従って調製された、作製したままのアルミノケイ酸塩CHA分子ふるいの粉末XRDパターンを示す。

## 【0016】

30

【図6】図6は、本発明の例10に従って調製された、か焼されたアルミノケイ酸塩CHA分子ふるいの粉末XRDパターンを示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

## 序論

「周期表」の用語は、IUPAC元素周期表の2007年6月22日付けの版を指し、周期表の族の番号付け体系は、Chemical and Engineering News、63(5)巻、27頁(1985年)に記載されている通りである。

## 【0018】

用語「分子ふるい」("molecular sieve")には、(a)中間体、並びに、(b)(1)直接合成又は(2)後結晶化処理(二次合成)によって生成される最終的な又は目標とする分子ふるい及びゼオライトが含まれる。二次合成技術により、ヘテロ原子格子置換又は他の技術による中間材料から目標材料の合成が可能になる。例えば、BをA1で置換する後結晶化処理であるヘテロ原子格子置換によって、中間体のホウケイ酸塩からアルミノケイ酸塩を合成することができる。このような技術は公知であり、例えば、2004年9月14日に発行されたC.Y.Chen及びStacey Zonesの米国特許第6,790,433号に記載されている。

40

## 【0019】

用語「CHA型分子ふるい」("CHA-type molecular sieve")には、国際ゼオライト学会の骨格コードCHAを割り当てられた全ての分子ふるい及

50

びそれらのアイソタイプが含まれ、それは、Atlas of Zeolite Framework Types、Ch. Baerlocher、L. B. McCusker及びD. H. Olson編集、Elsevier、改訂第6版、2007年に記載されている。Atlas of Zeolite Framework Typesでは、特に、同じトポロジーを有するような2種の異なる名称を有する材料（即ち、SSZ-13及びSSZ-62）が区分されている。

#### 【0020】

本明細書に記載された方法に従って作製されたCHA型分子ふるい材料が、非晶質材料等の不純物；非CHA骨格トポロジーを有する単位セル（例えば、MFI、MTW）；及び／又は他の不純物（例えば、重金属及び／又は有機炭化水素）を含有し得ることは、当業者には理解されるであろう。10

#### 【0021】

許容される場合には、本出願で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願を、それらの全体を参照することにより、このような開示が本発明と矛盾しない限度において本明細書に援用する。

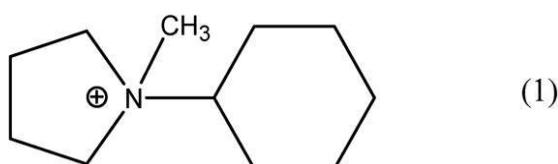
#### 【0022】

特に明記しない限り、個々の成分又は成分の混合物が選択され得るところの要素群、材料群又は他の成分群の属の列挙により、リストされた成分群及びそれらの混合物の全ての可能な下位の属の組合せを包含することを意図する。更に、「含む（include）」及びその変形は、リスト内の項目の列挙によって、本発明の材料、組成及び方法に有用であり得る他の類似項目が排除されないように、非限定的であることを意図する。20

#### 【0023】

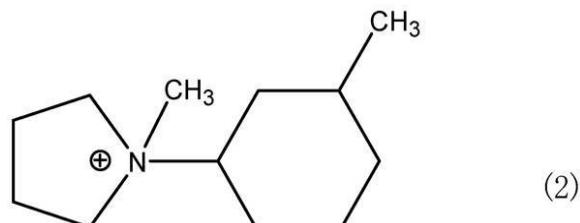
本発明は、コロイド状アルミニノケイ酸塩、並びに、（1）から（3）の構造によって表されるカチオン及びそれらの混合物からなる群から選択される環状窒素含有カチオン構造規定剤（SDA）を使用して、CHA型分子ふるいを作製する方法に関する。

#### 【化1】



N-シクロヘキシル-N-メチルピロジニウムカチオン

#### 【化2】



N-メチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロジニウムカチオン

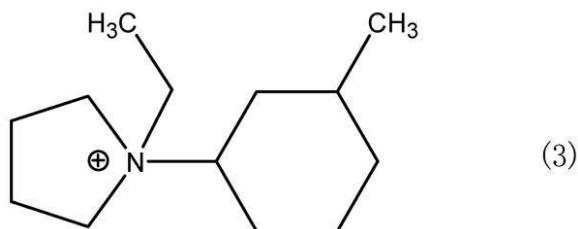
10

20

30

40

## 【化3】



N-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムカチオン

【0024】

10

## 反応混合物

一般に、CHA型分子ふるいは、

(a) (1) コロイド状アルミノケイ酸塩組成物；(2) 本明細書中の(1)から(3)の構造によって表される、少なくとも1種の新規な構造規定剤；(3) 周期表の1族及び2族から選択される元素の少なくとも1種の供給源；(4) 水酸化物イオン；及び(5)水を含有する反応混合物を調製すること；並びに

(b) 前記反応混合物を、CHA型分子ふるいの結晶を形成するために十分な結晶化条件下に置くこと

により調製される。

【0025】

20

形成した分子ふるいが中間材料である場合、本発明の方法には、ヘテロ原子格子置換技法及び酸浸出等の後合成(post-synthesis)技術によって、目標の分子ふるいを合成する更なる工程が含まれる。

【0026】

CHA型分子ふるいを形成する反応混合物の組成を、モル比換算で、以下の表1にて特定する。

【表2】

表1

反応物	広い範囲	サブの実施態様による範囲
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 – 300	20 – 100
M / SiO <sub>2</sub>	0.01 – 0.3	0.02 – 0.1
Q / SiO <sub>2</sub>	0.05 – 0.4	0.1 – 0.3
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.1 – 0.8	0.2 – 0.4
H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	5 – 50	15 – 30

30

表中、組成変数M及びQは本明細書に上記した通りである。

【0027】

40

本明細書に記載された方法に有用な、そして一般的に分子ふるいを製造するためのコロイド状アルミノケイ酸塩組成物は、当該技術分野でよく知られており、そして、Nalco等の供給業者から市販されている。

【0028】

本明細書に上記したように、本明細書に記載の各実施態様では、反応混合物は、周期表の1族及び2族から選択される元素の少なくとも1種の供給源(本明細書ではMと称する)を使用して形成することができる。サブの一実施態様では、反応混合物は、周期表の1族からの元素の供給源を使用して形成される。サブの別の実施態様では、反応混合物は、

50

ナトリウム( Na )の供給源を使用して形成される。結晶化プロセスに有害ではないM含有化合物のいかなるものも適している。このような1族及び2族元素についての供給源には、それらの酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩、クエン酸塩及び酢酸塩が含まれる。

#### 【0029】

SDAカチオンは、典型的には、ゼオライトの形成に有害ではないアニオンのいかなるものであってもよいアニオン( X<sup>-</sup> )と結びつく。代表的なアニオンには、周期表の17族からの元素のアニオン( 例えば、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物 )、水酸化物、酢酸塩、硫酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、カルボン酸塩等が含まれる。

#### 【0030】

反応混合物は、バッチ式又は連続的のいずれかで調製することができる。本明細書に記載の分子ふるいの結晶サイズ、形態及び結晶化時間は、反応混合物の性質と結晶化条件に応じて変化し得る。

#### 【0031】

##### 結晶化及び合成後の処理

実際には、分子ふるいは、

( a ) 本明細書に上記したような反応混合物を調製すること；及び  
 ( b ) 前記反応混合物を、分子ふるいを形成するのに十分な結晶化条件に維持することにより調製される。( 参照 : Harry Robson, Verified Syntheses of Zeolitic Materials 改訂第2版、Elsevier アムステルダム( 2001年 )。 )

#### 【0032】

反応混合物を、分子ふるいが形成されるまで、高められた温度に維持する。水熱結晶化を、通常は加圧下で、そして通常は、反応混合物が自原性の圧力下に置かれるようにオートクレーブ中で、130と200の間の温度で1から6日の期間行う。

#### 【0033】

反応混合物を、結晶化工程の間、穏やかに攪拌する又はかき混ぜることができる。本明細書に記載の分子ふるいには、非晶質材料のような不純物、分子ふるいとは一致しない骨格トポロジーを有する単位セル、及び／又は他の不純物( 例えば、有機炭化水素 )が含有される場合があることは、当業者に理解されるであろう。

#### 【0034】

水熱結晶化工程の間に、分子ふるい結晶を、反応混合物から自然に核形成させることができる。種材料として分子ふるいの結晶を使用すると、完全な結晶化が起こるのに必要な時間を減少させる点で有利であり得る。加えて、播種( s e e d i n g )により、望ましくない相を覆って分子ふるいの核形成及び／又は形成を促進することにより得られる生成物の純度を高めることができる。種( s e e d s )として使用する場合、種結晶は、反応混合物中で使用されるケイ素についての供給源の重量の1%と10%の間の量で添加される。

#### 【0035】

分子ふるい結晶が形成された後、その固体生成物を、ろ過等の標準的な機械的分離技術により反応混合物から分離する。結晶を水洗し、その後、乾燥して、合成したままの分子ふるい結晶を得る。乾燥工程は、大気圧又は減圧下で行うことができる。

#### 【0036】

分子ふるいを、合成したままで使用することができるが、典型的には熱的に処理( か焼 )する。「合成したまま」( “ a s - synthesized ” )の用語は、結晶化後でSDA除去前の形態の分子ふるいを指す。SDAを、熱処理( 例えば、か焼 )により除去することができるが、好ましくは酸化性雰囲気( 例えば、空気、0 kPaより高い酸素分圧を有するガス )中で、分子ふるいからSDAを除去するのに十分な、当業者により容易に決定できる温度にて行う。また、SDAは、2005年11月1日に発行されたN a v r o t s k y と P a r i k h の米国特許第6,960,327号に記載されるような光分

10

20

30

40

50

解法（例えば、分子ふるいから有機化合物を選択的に除去するのに十分な条件下で可視光よりも短い波長を有する光又は電磁放射線に S D A 含有分子ふるい生成物を曝すこと）によっても除去することができる。

#### 【 0 0 3 7 】

続いて、分子ふるいを約 2 0 0 から約 8 0 0 の温度範囲のスチーム、空気又は不活性ガス中で、1 から 4 8 時間又はそれより長い範囲の期間、か焼することができる。通常は、イオン交換又は他の既知の方法によって骨格外カチオン（例えば、 $H^+$ ）を除去し、そしてそれを水素、アンモニウム、又は任意の所望の金属イオンと置換えることが望ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

形成された分子ふるいが中間材料である場合、目的の分子ふるいは、ヘテロ原子格子置換技術等の合成後の技術を使用して得ることができる。また、目的の分子ふるい（例えば、ケイ酸塩 S S Z - 1 3 ）は、酸浸出等の既知の技術により、格子からヘテロ原子を除去することによっても得ることができる。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明の方法により作製された分子ふるいは、多種多様な物理的形状に形成することができる。概して、分子ふるいは、粉末、顆粒、又は 2 メッシュ（タイラー）スクリーンを通過し且つ 4 0 0 メッシュ（タイラー）スクリーン上に保持されるのに十分な粒子サイズを有する押出成形物等の成形品の形状とすることができる。例えば、有機バインダーを用いた押出により、触媒を成形する場合、分子ふるいは、乾燥前に押出すことができ、又は乾燥後若しくは部分的に乾燥後に押出すことができる。

#### 【 0 0 4 0 】

分子ふるいは、有機変換プロセスに用いられる温度及び他の条件に耐性の他の材料と複合化することができる。このようなマトリックス材料には、活性及び不活性材料並びに合成又は天然に生じるゼオライト、並びに粘土、シリカ及び金属酸化物等の無機材料が含まれる。このような材料及びそれらを使用することができる方法の例は、1990年5月20日に発行された Z o n e s らの米国特許第 4 , 9 1 0 , 0 0 6 号、及び 1994 年 5 月 31 日に発行された N a k a g a w a の米国特許第 5 , 3 1 6 , 7 5 3 号に開示されている。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 分子ふるいの特徴付け

本発明の方法により作製された C H A 型分子ふるいは、合成したままで且つ無水状態の、表 2 に（モル比換算で）記載されたような組成を有し、組成变数 M 及び Q は、本明細書に上記した通りとなる。

#### 【 表 3 】

表 2

	最大の範囲	二次的な範囲	
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 – 300	20 – 100	40
Q / SiO <sub>2</sub>	0.05 – 0.4	0.1 – 0.3	
M / SiO <sub>2</sub>	0.01 – 0.3	0.02 – 0.1	

#### 【 0 0 4 2 】

本発明の方法により合成された C H A 型分子ふるいは、それらの X 線回折パターン（X R D ）によって特徴付けられる。C H A 型分子ふるいを表す X 線回折パターンは、国際ゼオライト学会の、M . M . J . T r e a c y らの C o l l e c t i o n o f S i m u l a t e d X R D P o w d e r P a t t e r n s f o r Z e o l i t e s 、 2 0 0 7 年第 5 改訂版にて参照することができる。回折パターンにおける小さな変動は、格

10

20

30

40

50

予定数の変化に起因して特定のサンプルの骨格種のモル比が変化することから生じ得る。加えて、十分に小さい結晶は、ピークの形や強度に影響し、かなり広がったピークになるであろう。また、回折パターンにおける小さな変動は、調製の際に使用される有機化合物の変化、及びサンプルごとの S i / A l モル比の変動にも起因し得る。か焼 ( c a l c i n a t i o n ) は、X線回折パターンにおける小さなシフトをも引き起こし得る。これらの小さな変動にもかかわらず、基本的な結晶格子構造は変わらず維持される。

#### 【 0 0 4 3 】

本明細書に提示される粉末 X 線回折パターンを、標準的な技術によって収集した。放射線は C u K - 線であった。  $\theta$  がプラグ角のとき  $2\theta$  の関数として、ピーク高さと位置をピークの相対強度から読み取り、そして  $d$ 、つまり記録した線に対応する面間隔をオングストローム単位で算出することができる。 10

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 4 4 】

以下の例は、本発明を例証するが限定しない。

#### 【 0 0 4 5 】

例 1

#### シクロヘキシリピロリジンの合成

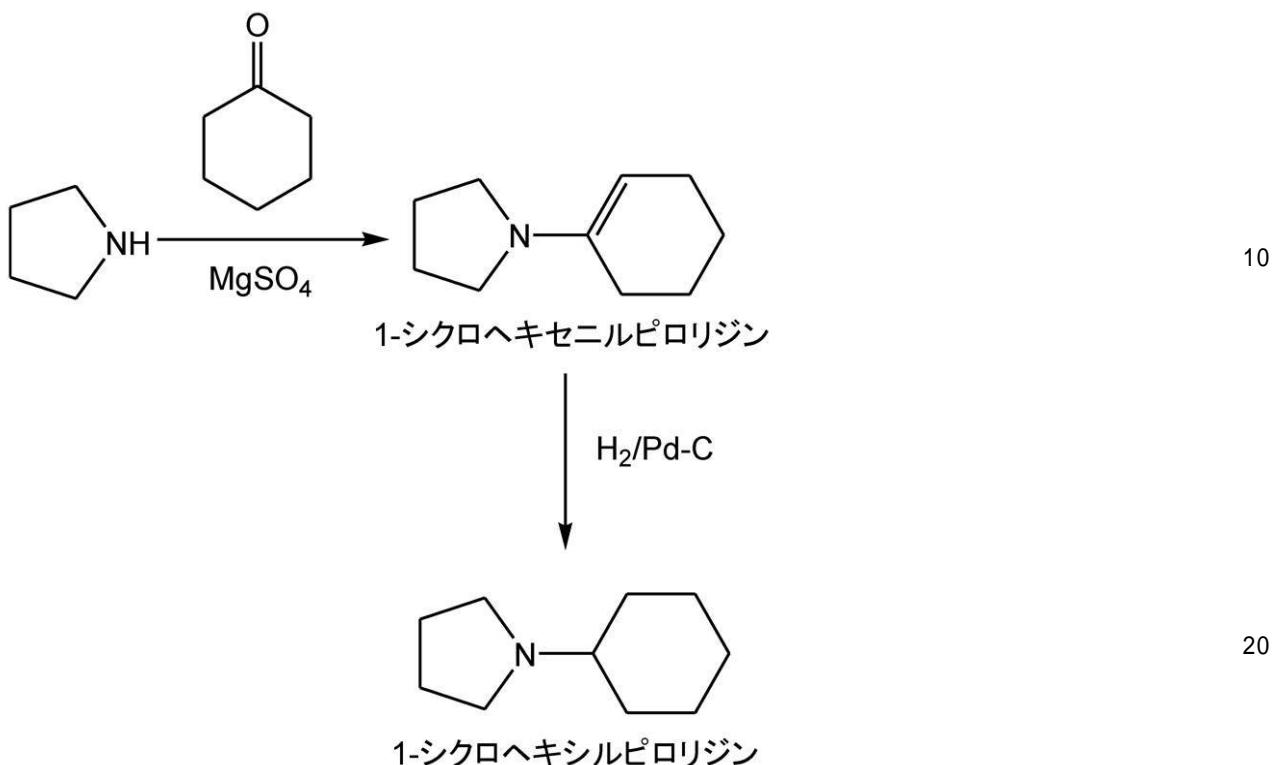
シクロヘキシリピロリジンを、スキーム 1 に示す以下の手順に記載されたように調製された。機械的攪拌機及び加熱マントルを備えた 3 つ口反応フラスコで、2 モル当量のピロリジンを、乾燥シクロヘキサン中 1 モル当量のシクロヘキサノンと混合して、シクロヘキサノンについて 1 M の溶液を作製した。この混合物に、2 モル当量の無水 Mg S O <sub>4</sub> を（脱水剤として）添加した。得られた混合物を 94 時間還流した。反応の進行を N M R 分析によってモニターした。 20

#### 【 0 0 4 6 】

96 時間加熱した後、反応が完了し、そして反応混合物を過剰のピロリジン及びシクロヘキサノンを除去するために、冷却し、濾過し、そしてロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた油をシクロヘキサンに溶解し、そして水素化 P a r r にて、活性炭上の 10 % のパラジウム（生成したシクロヘキセニルピロリジンについて 10 モル % ）存在下、60 p s i の水素圧にて水素化した。一晩穏やかに振とうして反応させた。水素化が完了した後、反応混合物をフリットガラス漏斗を通して濾過し、そして濾液を、溶媒（シクロヘキサン）を除去するためにロータリーエバポレーターで濃縮した。所望のシクロヘキサニルピロリジンを 91 % の収率で得た。 30

【化4】

スキーム1



## 【0047】

一部の未反応のシクロヘキサノンが反応混合物中になお残っている場合には、水素化後の生成物を、(パラジウム / 炭素触媒を濾過した後) 3 M の HCl 溶液を混合物に添加することによって精製し、そして 15 から 20 分間攪拌した。その後、得られた混合物をジエチルエーテルで抽出して、混合物からシクロヘキサノンを除去し、そしてシクロヘキシリピロリジニウム塩酸塩を含有する水層を分離し、そしてその後、NaOH 溶液で中和して pH 9 から 10 にした。遊離シクロヘキシリピロリジンを酢酸エチルで抽出し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、低下された圧力にてロータリーエバポレーターで濃縮して、いかなる不純物も含まない所望の生成物を得た。

## 【0048】

例 2

N - (3 - メチルシクロヘキシリ) ピロリジンの合成

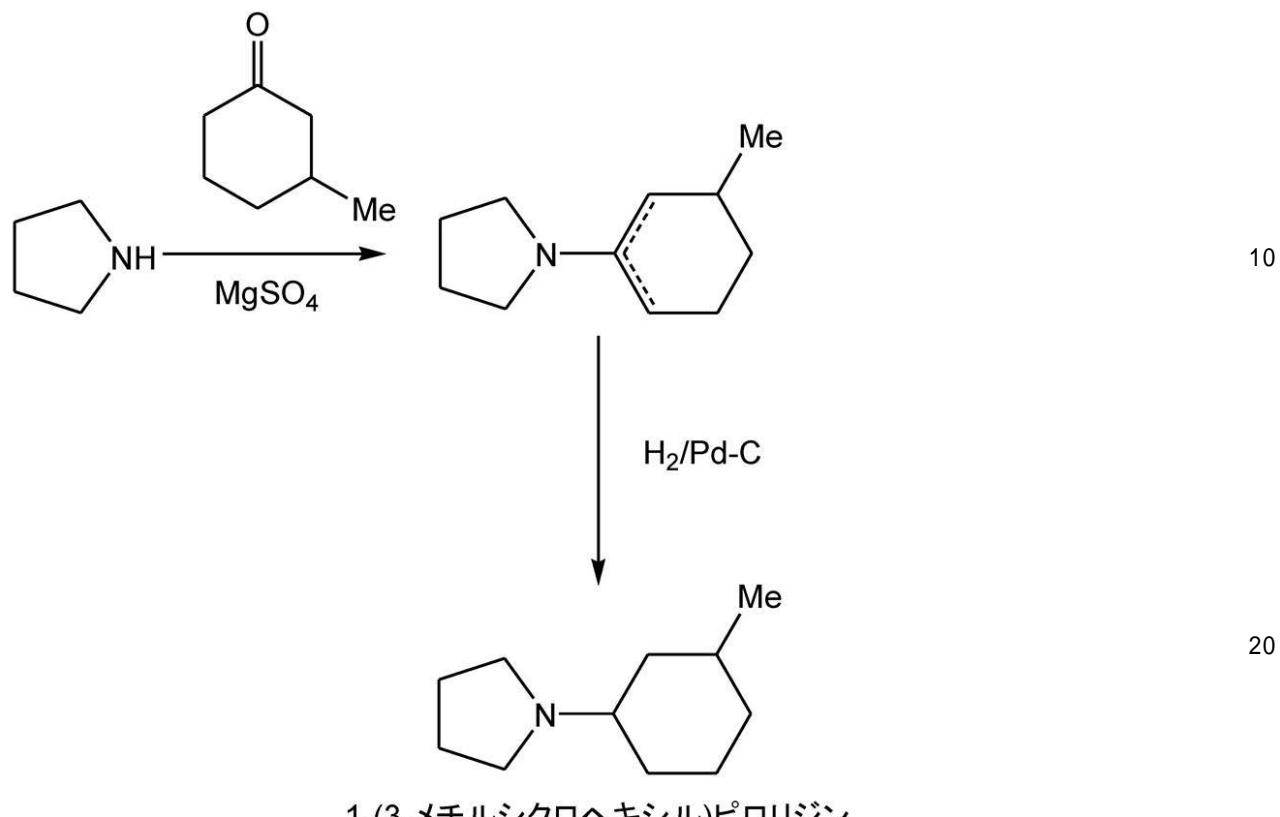
以下のスキーム 2 に示すように、N - (3 - メチルシクロヘキシリ) ピロリジンを、シクロヘキサノンの代わりに 3 - メチルシクロヘキサノンを使用して、上記例 1 に記載した手順を使用して合成した。縮合反応により、N - (3 - メチル - 1 - シクロヘキセニル) ピロリジン (N - (3 - methylcyclohex - 1 - enyl) pyrrolidine) 及び N - (5 - メチル - 1 - シクロヘキセニル) ピロリジン (N - (5 - methylcyclohex - 1 - enyl) pyrrolidine) の異性体混合物を得てから、これを水素化することによって、所望の N - (3 - メチルシクロヘキシリ) ピロリジンを 88 % の収率で得た。

30

40

【化5】

スキーム2



【0049】

例3

N - メチル - N - シクロヘキシリピロリジニウムヒドロキシドの合成

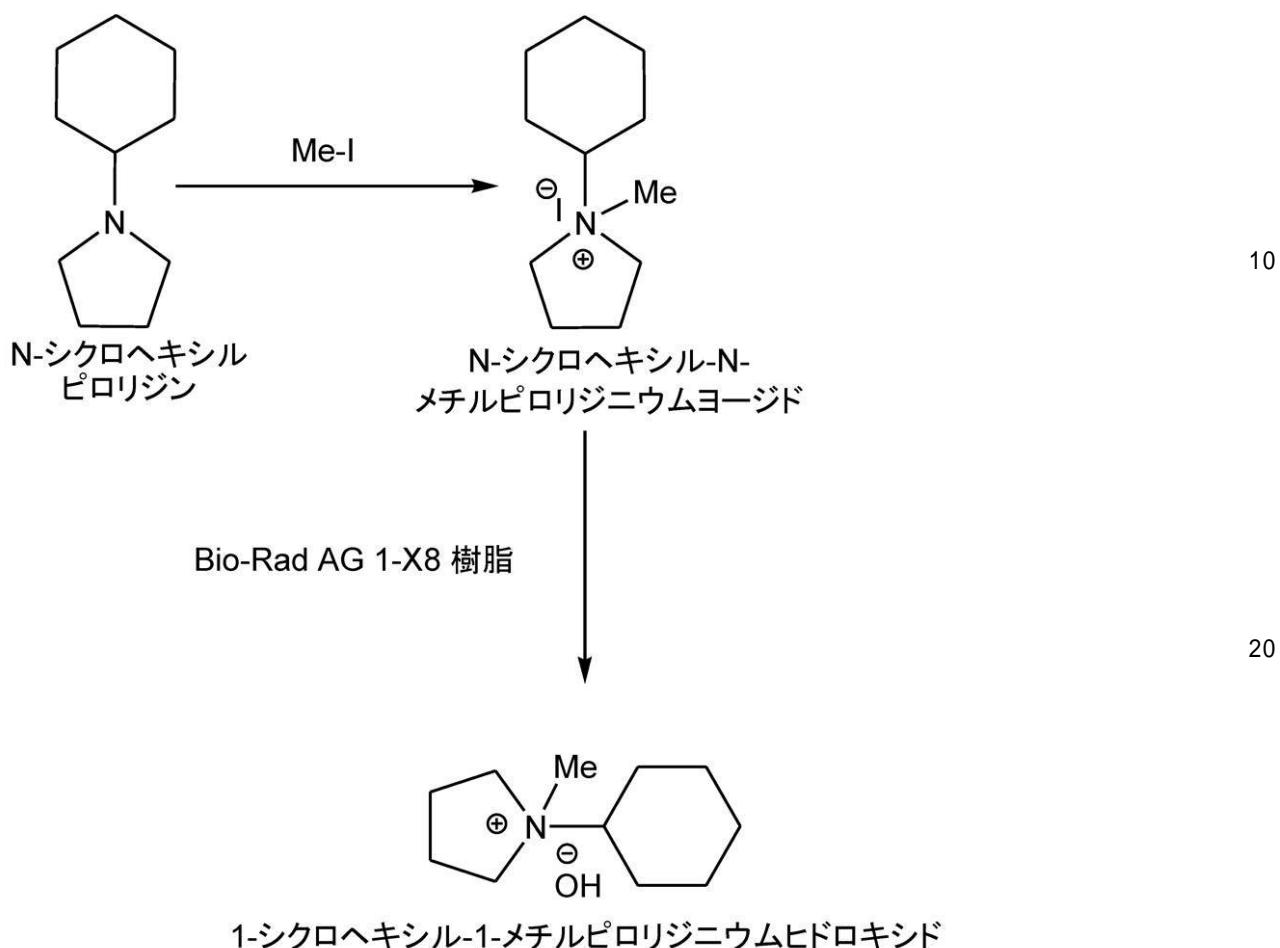
下記のスキーム3を参照して、例1で調製されたN - シクロヘキシリピロリジン(1モル当量)を、機械的攪拌機及び還流冷却器を備えた3つ口反応フラスコ中でメタノールに溶解して、0.5Mの濃度にした。シクロヘキシリピロリジンのメタノール溶液に、2モル当量のヨウ化メチルを添加し、得られた混合物を一晩攪拌した。この混合物を加熱還流し、そして4時間、還流下で攪拌した。この混合物を冷却し、一晩攪拌した。反応は完了した。反応混合物をロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた黄褐色固体をイソブロピルアルコールに溶解し、その後、ジエチルエーテルを添加することによって溶液から沈殿させた。沈殿物をろ過し、そしてロータリーエバポレーターで低下された圧力下にて80の温水浴中で乾燥して、所望のN - メチル - N - シクロヘキシリピロリジニウムヨージドを86%の収率で得た。N - メチル - N - シクロヘキシリピロリジニウムヨージドを、そのヨウ化物イオンを水酸化物イオンでイオン交換することにより水酸化物に転化した。ポリエチレンプラスチックボトル中で、N - メチル - N - シクロヘキシリピロリジニウムヨージド塩を脱イオン水に溶解した(1ミリモルの塩 / 10ミリリットルのH<sub>2</sub>O)。その後、Bio - Rad AG 1 - X 8樹脂(1.1gの樹脂 / ミリモルの塩)を添加し、そしてスラリー状混合物を一晩穏やかに攪拌した。その後、交換溶液をろ過し、そして少量のアリコートを0.1NのHClで滴定して、92%の収率でN - メチル - N - シクロヘキシリピロリジニウムヒドロキシドが得られた。

30

40

【化6】

スキーム3



【0050】

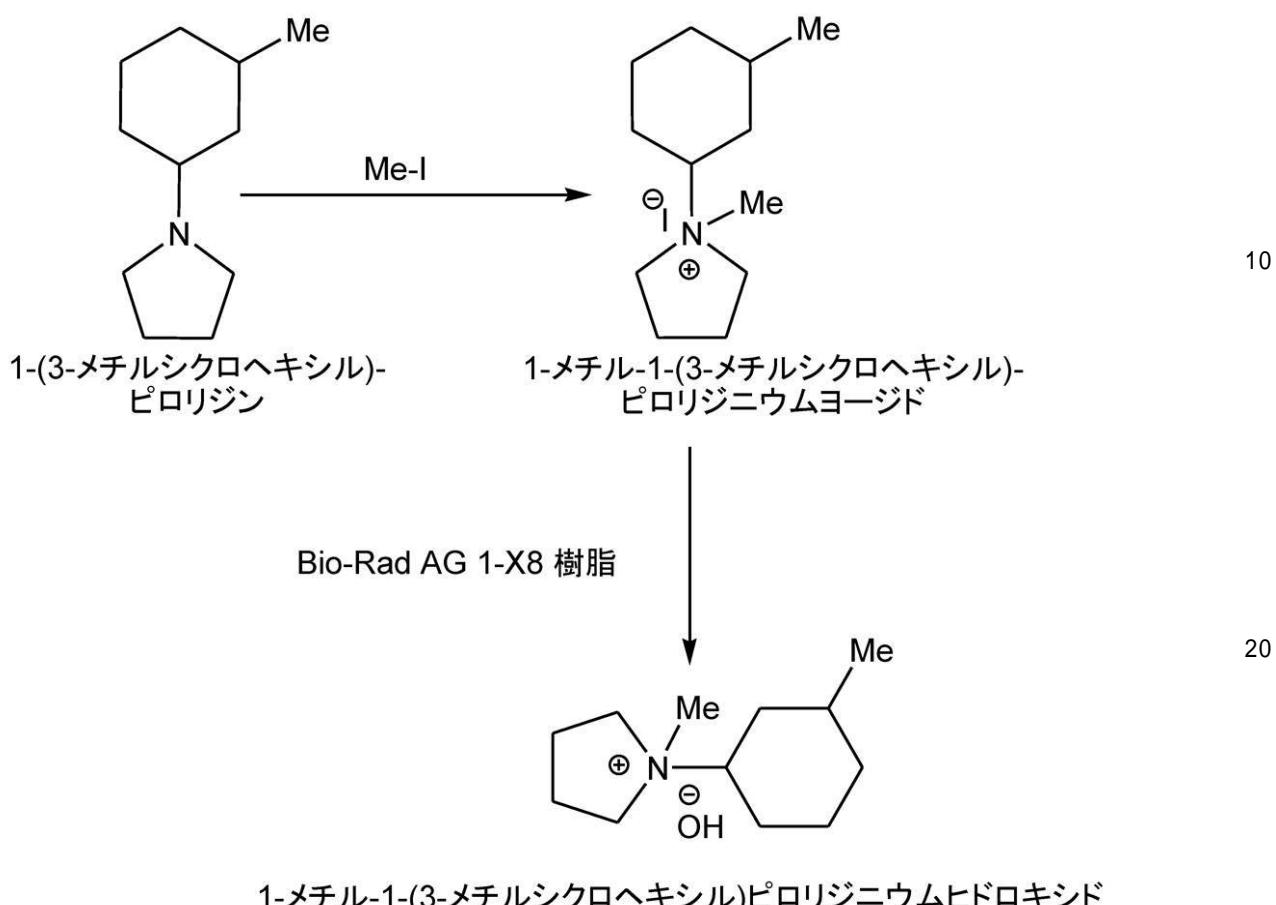
例4

30

N - メチル - N - ( 3 - メチルシクロヘキシル ) ピロリジニウムヒドロキシドの合成

以下のスキーム4を参照して、上記例2で調製されたN - ( 3 - メチルシクロヘキシル ) ピロリジンを、例3に記載した手順と同様の方法でヨウ化メチルを用いて四級化した。四級化により、所望のN - メチル - N - ( 3 - メチルシクロヘキシル ) ピロリジニウムヨージドを94%の収率で得た。得られたヨウ化物塩を、例3に記載したようなBio-Rad AG 1-X8イオン交換樹脂を用いてイオン交換し、N - メチル - N - ( 3 - メチルシクロヘキシル ) ピロリジニウムヒドロキシドを98%の収率で得た(滴定分析)。

【化7】

スキーム4

【0051】

例5

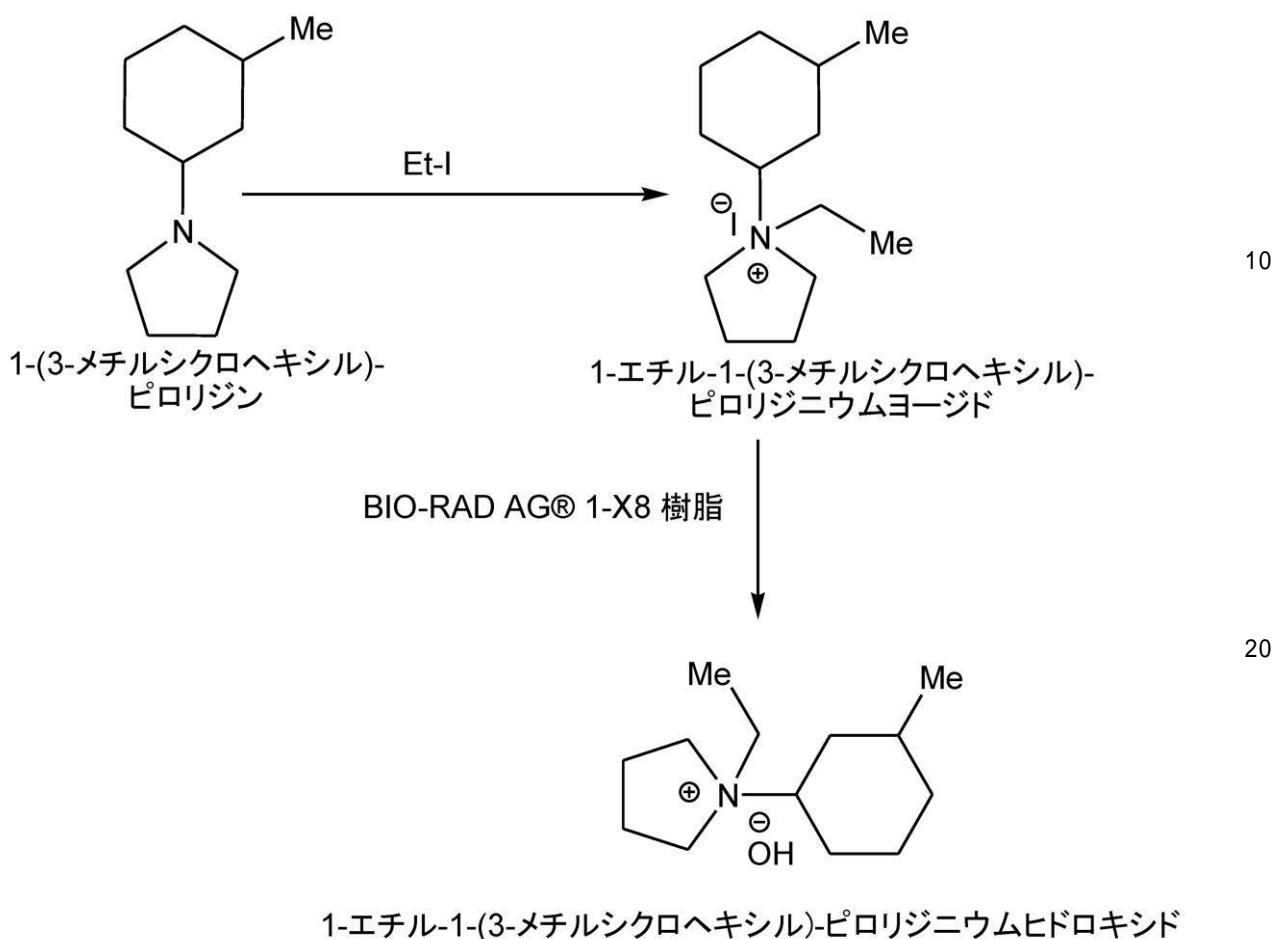
N-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムヒドロキシドの合成

30

スキーム5に示すように、上記例2で調製されたN-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジンを、ヨウ化メチルの代わりにヨウ化エチルを使用したことを除いて、例5に記載した手順と同様の方法でヨウ化エチルを用いて四級化した。四級化により、所望のN-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムヨージドを85%の収率で得た。得られたN-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムヨージド塩を、例3に記載したようなBio-Rad AG 1-X8イオン交換樹脂を用いてイオン交換し、N-メチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムヒドロキシドを88%の収率で得た(滴定による)。

## 【化8】

スキーム5



## 【0052】

例6

30

N - シクロヘキシル - N - メチルピロリジニウムカチオンを使用する A1 - SSZ - 13  
(A1 - CHA) の合成

23 CCCテフロン(登録商標)ライナー中に、3.6 g の 0.63 M の N - シクロヘキシル - N - メチルピロリジニウムヒドロキシド溶液(2ミリモル SDA)、3 g の 1 N の KOH 溶液、及び 5.3 g の Na1cloコロイド状アルミニノケイ酸塩(約 19 重量% の固体を含有し、且つ SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は約 35 である)を混合し、そして均一なゲルが得られるまで、テフロン(登録商標)スパチュラで攪拌した。得られたゲルを封じて、オープン中、回転スピット(~43 rpm)に備え付けたオートクレーブ中に密封し、そして 170 °C にて加熱した。結晶化の進行を走査型電子顕微鏡分析及び反応ゲルの pH をモニターすることにより追跡した。7 日間の加熱後、反応は完了し、pH 12.1 の透明な溶液と微粉末の沈殿を得た。反応溶液を、フリットガラス漏斗を使用して濾過した。得られた固体物を脱イオン水(1リットル)で十分に洗浄し、そして一晩風乾した。その後、固体物をオープン中で 125 °C にて 1 時間、更に乾燥した。SEM 及び粉末 XRD 分析により示されるところによれば、この反応によって収量 0.92 g の純粋な SSZ - 13 (CHA) が得られ、それは 0.5 ミクロンの結晶サイズであった。作製したままの生成物について得られた XRD パターンを図 1 に示す。

## 【0053】

作製したままのサンプルを、室温から 120 °C まで 1 °C / 分の昇温速度でマッフル炉オープン内にて空気中でか焼し、そして 120 °C で 2 時間保持した。その後、温度を 1 °C / 分の昇温速度で 540 °C まで上昇させた。サンプルを 540 °C で 5 時間保持した。温度を

40

50

同じ昇温速度(1 /分)で595に上げ、そこで5時間保持した。か焼の際、20%からの範囲の重量損失があった。か焼生成物について得られたXRDパターンを図2に示す。

#### 【0054】

例7

上記例6を繰返したが、今回は、反応には、0.06gのA1-SSZ-13(A1-CHA)を播種した。反応は、5日間で完了し、0.96gのSSZ-13を得た。

#### 【0055】

例8

N-メチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムカチオンを使用するA1-SSZ-13(A1-CHA)の合成

SDAを3.3gの0.69MのN-メチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムヒドロキシド溶液で置換した以外、例6を正確に繰返した。反応は、6日間で完了し、0.5から3ミクロンの範囲の0.84gの純粋なA1-SSZ-13の結晶を得た。

#### 【0056】

A1-SSZ-13の生成物を、粉末XRD分光法により分析した。作製したままの生成物について得られたXRDパターンを図3に示す。

#### 【0057】

作製したままの生成物を、室温から120まで1 /分の昇温速度でマッフル炉オーブン内にて空气中でか焼し、そして120で2時間保持した。その後、温度を1 /分の昇温速度で540まで上昇させた。サンプルを540で5時間保持した。温度を同じ昇温速度(1 /分)で595に上げ、そこで5時間保持した。か焼の際、19%からの範囲の重量損失があった。か焼生成物について得られたXRDパターンを、図4に示す。

#### 【0058】

例9

例8を、0.05gのA1-SSZ-13を用いて播種し繰返した。反応は、4日で完了し、1gの純粋な(A1-SSZ-13)を得た。

#### 【0059】

例10

N-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムカチオンを使用するA1-SSZ-13(A1-CHA)の合成

構造規定剤として3.5gの0.68M溶液のN-エチル-N-(3-メチルシクロヘキシル)ピロリジニウムヒドロキシドを使用して、上記例6を繰返した。反応は、14日間の加熱後に完了し、結晶サイズが0.5から1ミクロンである0.89gの純粋なA1-CHA(A1-SSZ-13)を得た。

#### 【0060】

A1-SSZ-13の生成物を粉末XRD分光法により分析した。

作製したままの生成物について得られたXRDパターンを図5に示す。

#### 【0061】

作製したままの生成物を、室温から120まで1 /分の昇温速度でマッフル炉オーブン内にて空气中でか焼し、そして120で2時間保持した。その後、温度を1 /分の昇温速度で540まで上昇させた。サンプルを540で5時間保持した。温度を同じ昇温速度(1 /分)で595に上げ、そこで5時間保持した。か焼の際、21%からの範囲の重量損失があった。か焼生成物について得られたXRDパターンを、図6に示す。

#### 【0062】

例11

例10を繰返し、そして0.07gのA1-SSZ-13を用いて播種した。結晶化は

10

20

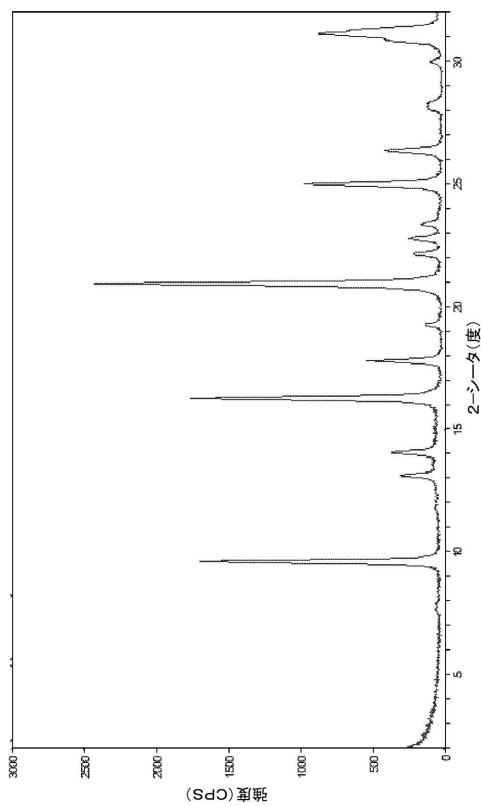
30

40

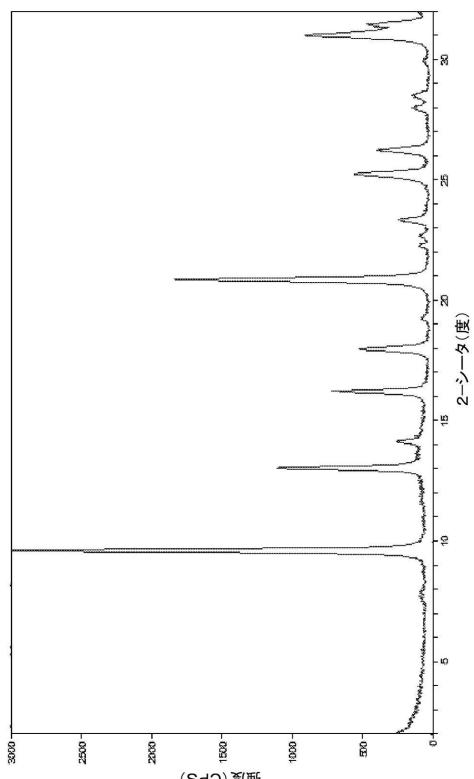
50

8日間で完了し、0.98gの純粋なSSZ-13を得た。

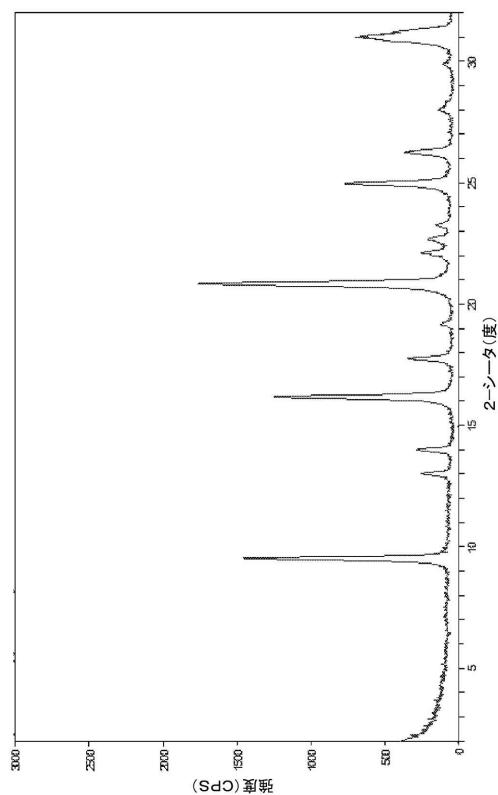
【図1】



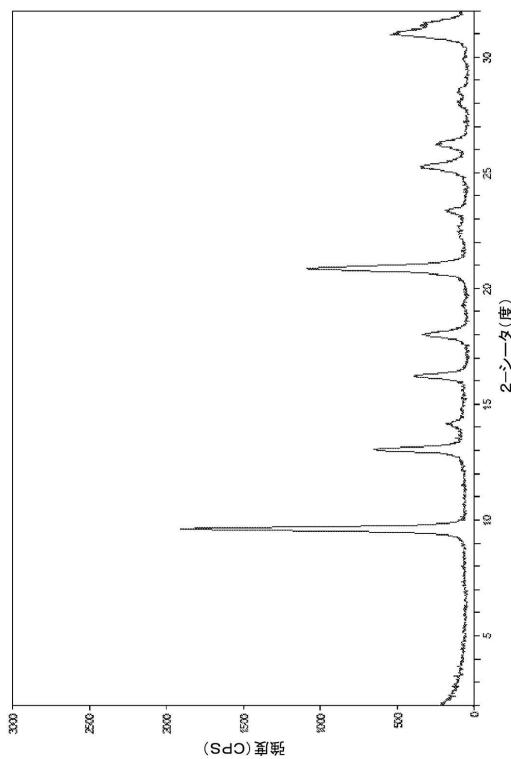
【図2】



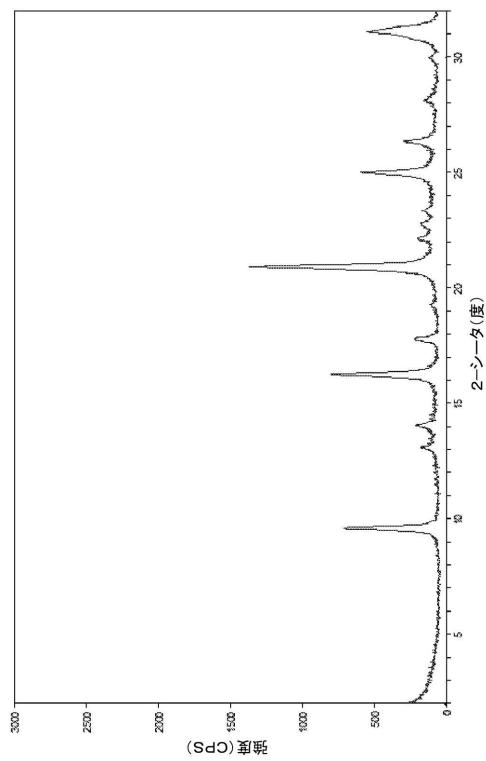
【図3】



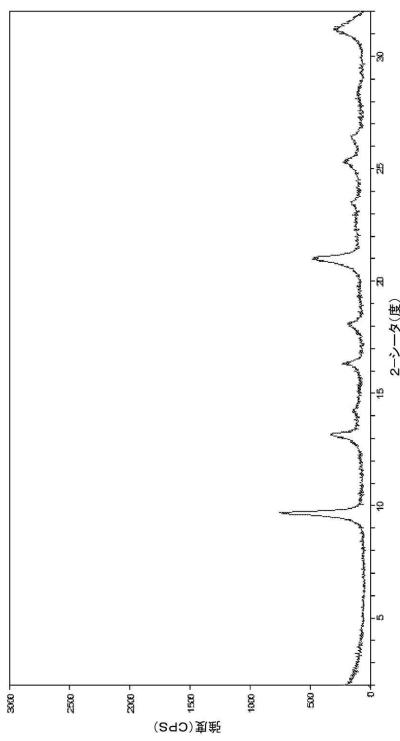
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2002/0081262(US, A1)

特表2012-522718(JP, A)

特開平10-101327(JP, A)

国際公開第2013/028958(WO, A1)

国際公開第2013/035054(WO, A1)

特表2007-511457(JP, A)

特表2005-515139(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )