

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4663647号  
(P4663647)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int. Cl. F I  
C O 1 B 39/48 (2006.01) C O 1 B 39/48

請求項の数 21 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-530300 (P2006-530300)	(73) 特許権者	593005895
(86) (22) 出願日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)		コンセホ・スペリオール・デ・インベステ
(65) 公表番号	特表2007-507412 (P2007-507412A)		イガシオネス・シエンティフィカス
(43) 公表日	平成19年3月29日 (2007. 3. 29)		CONSEJO SUPERIOR DE
(86) 国際出願番号	PCT/ES2004/070074		INVESTIGACIONES CI
(87) 国際公開番号	W02005/030646		ENTIFICAS
(87) 国際公開日	平成17年4月7日 (2005. 4. 7)		スペイン、エー28006マドリッド、カ
審査請求日	平成19年9月20日 (2007. 9. 20)		リエ・セラノ117番
(31) 優先権主張番号	P200302334	(73) 特許権者	500104934
(32) 優先日	平成15年9月29日 (2003. 9. 29)		ユニベルシダッド・ポリテクニカ・デ・バ
(33) 優先権主張国	スペイン (ES)		レンシア
			スペイン、エー46022バレンシア、カ
		(74) 代理人	100100158
			弁理士 鮫島 睦

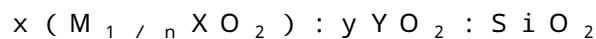
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微孔性結晶質ゼオライト (ITQ-28) 及び該ゼオライトの製造法と使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微孔性結晶質ゼオライトであって、シラノールの存在に起因して結晶格子中に出現する欠陥が存在しないか焼状態において下記の実験式によって表されると共に、合成された状態においては少なくとも下記の表Iに示す角度 $2\theta$  (度)の値と相対強度( $I/I_0$ )を有するX線回折図形を示すことによって特徴づけられる微孔性結晶質ゼオライト:



[式中、Mは、 $H^+$ 、少なくとも1種の $+n$ 価の無機カチオン及びこれらの混合カチオンから選択されるカチオンを示し、Xは酸化状態が $+3$ の少なくとも1種の化学元素を示し、Yは酸化状態が $+4$ の少なくとも1種の化学元素を示し(但し、Siは除く)、xは $0 \sim 0.2$ の値を示し(0及び0.2を含む)、yは $0 \sim 0.1$ の値を示す(0及び0.1を含む)]

【表 1】

表 I

2θ (度)±0.5	相対強度 (I/I <sub>0</sub> )
9.57	f
14.73	m
19.79	f
20.40	m
21.17	f
21.40	f
21.93	mf
22.96	mf
23.25	m
24.58	m
26.79	m

10

[表中、mは中間の相対強度(20%~40%)を示し、fは強い相対強度(40%~60%)を示し、mfは非常に強い相対強度(60%~100%)を示す]

【請求項 2】

20

か焼状態において、少なくとも下記の表IIに示す角度2θ(度)と相対強度(I/I<sub>0</sub>)を有するX線回折図形を示す請求項1記載の微孔性結晶質ゼオライト:

【表 2】

表 II

2θ (度)±0.5	相対強度 (I/I <sub>0</sub> )
9.61	mf
9.91	f
14.85	m
19.87	d
20.49	d
21.16	d
21.32	d
21.55	d
22.08	m
23.13	f
24.84	d
26.72	m

30

40

[表中、dは弱い相対強度(0%~20%)を示し、mは中間の相対強度(20%~40%)を示し、fは強い相対強度(40%~60%)を示し、mfは非常に強い相対強度(60%~100%)を示す]

【請求項 3】

XがAlを示し、xが0よりも大きく、0.2以下の値を示す請求項1又は2記載の微孔性結晶質ゼオライト。

【請求項 4】

XがAl、Ga、B、Fe、Cr及びこれらの任意の混合元素から成る群から選択される元素を示す請求項1又は2記載の微孔性結晶質ゼオライト。

50

## 【請求項5】

Yが、Ge、Ti、Sn、V及びこれらの任意の混合元素から成る群から選択される元素を示す請求項1又は2記載の微孔性結晶質ゼオライト。

## 【請求項6】

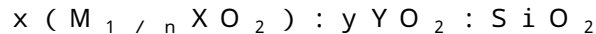
xが0.1未満の値を示す請求項1又は2記載の微孔性結晶質ゼオライト。

## 【請求項7】

yが0.05未満の値を示す請求項1又は2記載の微孔性結晶質ゼオライト。

## 【請求項8】

シラノールの存在に起因して結晶格子中に出現する欠陥が存在しないか焼状態においては下記の実験式によって表されると共に少なくとも下記の表IIに示す角度 $2\theta$ （度）と相対強度（ $I/I_0$ ）を有するX線回折図形を示し、又、合成された状態においては少なくとも下記の表Iに示す角度 $2\theta$ （度）の値と相対強度（ $I/I_0$ ）を有するX線回折図形を示す請求項1又は2記載の微孔性結晶質ゼオライト：



[式中、Mは、 $H^+$ 又はアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン及びこれらの混合カチオンから成る群から選択される少なくとも1種の $+n$ 価の無機カチオンを示し、Xは、Al、Ga、B、Fe、Cr及びこれらの混合元素から成る群から選択される酸化状態が $+3$ の少なくとも1種の化学元素を示し、YはGe、Ti、Sn、V及びこれらの混合元素から成る群から選択される酸化状態が $+4$ の少なくとも1種の化学元素を示し（但し、Siを除く）、xは0～0.1の値を示し（0及び0.1を含む）、yは0～0.05の値を示す（0及び0.05を含む）]

## 【表3】

表 I

$2\theta$ (度) $\pm 0.5$	相対強度 ( $I/I_0$ )
9.57	f
14.73	m
19.79	f
20.40	m
21.17	f
21.40	f
21.93	mf
22.96	mf
23.25	m
24.58	m
26.79	m

10

20

30

【表 4】

表 II

2θ (度)±0.5	相対強度(I/I <sub>0</sub> )
9.61	mf
9.91	f
14.85	m
19.87	d
20.49	d
21.16	d
21.32	d
21.55	d
22.08	m
23.13	f
24.84	d
26.72	m

10

## 【請求項 9】

20

該ゼオライトが、酸形態、カチオン交換形態またはこれらの混合形態を有する請求項 1 から 8 いずれかに記載の微孔性結晶質ゼオライト。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 9 いずれかに記載の微孔性結晶質ゼオライトの合成方法であって、少なくとも、1 種若しくは複数種の SiO<sub>2</sub> 源、1 種若しくは数種の有機カチオン (R) 源、1 種若しくは複数種のフッ化物イオン源及び水を含有する反応混合物を 80 ~ 200 で、結晶化が達成されるまで加熱すること、及び該反応混合物が下記のモル組成を有することを特徴とする該ゼオライトの合成方法：

$$ROH / SiO_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$F / SiO_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 50$$

30

## 【請求項 11】

反応混合物が、1 種若しくは複数種の 3 価元素 (X) 源をさらに含有し、該反応混合物が下記のモル組成を有する請求項 10 記載の合成方法：

$$ROH / SiO_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$X_2O_3 / SiO_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0 を除く)}$$

$$F / SiO_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 50$$

## 【請求項 12】

反応混合物が、1 種若しくは複数種の 4 価元素 (Y) (但し、Si を除く) 源をさらに含有し、該反応混合物が下記のモル組成を有する請求項 10 記載の合成方法：

40

$$ROH / SiO_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$YO_2 / SiO_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0 を除く)}$$

$$F / SiO_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 50$$

## 【請求項 13】

反応混合物が、1 種若しくは複数種の 4 価元素 (Y) (但し、Si を除く) 源及び 1 種若しくは複数種の 3 価元素 (X) 源をさらに含有し、該反応混合物が下記のモル組成を有する請求項 10 記載の合成方法：

$$ROH / SiO_2 = 0.01 \sim 1.0$$

50

$$X_2O_3 / SiO_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0を除く)}$$

$$YO_2 / SiO_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0を除く)}$$

$$F / SiO_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 50$$

【請求項14】

SiO<sub>2</sub>源、Ge、Ti、V、Sn及びこれらの任意の混合元素から選択されるSi以外の1種若しくは複数種の4価元素源、Al、B、Ga、Fe、Cr及びこれらの任意の混合元素から選択される1種若しくは複数種の3価元素源、+n価の無機カチオン(M)、1種若しくは数種の有機カチオン(R)源[Rは2,3-ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)]-トランス-5-ノルボルネンを示す]、フッ化物イオン源及び水を含有する反応混合物を80 ~ 200 で、結晶化が達成されるまで攪拌下若しくは不攪拌下で加熱すること並びに該反応混合物が下記のモル組成を有することを特徴とする請求項10記載の合成方法:

$$ROH / SiO_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$M_{1/n}OH / SiO_2 = 0 \sim 1.0$$

$$X_2O_3 / SiO_2 = 0 \sim 0.1$$

$$YO_2 / SiO_2 = 0 \sim 0.1$$

$$F / SiO_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 50$$

【請求項15】

SiO<sub>2</sub>源、Ge、Ti、V、Sn及びこれらの任意の混合元素から選択されるSi以外の1種若しくは複数種の4価元素源、Al、B、Ga、Fe、Cr及びこれらの任意の混合元素から選択される1種若しくは複数種の3価元素源、+n価の無機カチオン(M)、1種若しくは数種の有機カチオン(R)源[Rは2,3-ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)]-トランス-5-ノルボルネンを示す]、フッ化物イオン源及び水を含有する反応混合物を80 ~ 200 で、結晶化が達成されるまで攪拌下若しくは不攪拌下で加熱すること並びに該反応混合物が下記のモル組成を有することを特徴とする請求項10記載の合成方法:

$$ROH / SiO_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$M_{1/n}OH / SiO_2 = 0 \sim 0.2$$

$$X_2O_3 / SiO_2 = 0 \sim 0.05$$

$$YO_2 / SiO_2 = 0 \sim 0.05$$

$$F / SiO_2 = 0.1 \sim 2.0$$

$$H_2O / SiO_2 = 1 \sim 20$$

【請求項16】

有機カチオンRが2,3-ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)-トランス-5-ノルボルネンであり、該カチオンをジヒドロキシド形態又はヒドロキシドと他の塩との混合形態で添加する請求項10記載の合成方法。

【請求項17】

結晶化促進剤として作用する結晶性物質を、添加する全無機酸化物に対して0.01 ~ 20重量%の量で反応混合物中へ添加する請求項10記載の合成方法。

【請求項18】

結晶化促進剤として作用する請求項1又は2記載の結晶性物質を、添加する全無機酸化物に対して0.05 ~ 10重量%の量で反応混合物中へ添加する請求項17記載の合成方法。

【請求項19】

請求項2記載のゼオライトの活性形態物の使用であって、有機化合物から構成される供給物の転化反応における触媒としての該使用。

【請求項20】

炭化水素の接触分解反応、炭化水素の水素化分解反応、オレフィンを用いる芳香族化合

10

20

30

40

50

物のアルキル化、エステル化反応、アシル化反応及びアニリンとホルムアルデヒドとの反応から選択される反応において用いられる触媒の成分として該ゼオライトを存在させる請求項 19 記載の使用。

【請求項 21】

該ゼオライトが酸形態、カチオン交換形態又はこれらの混合形態である請求項 19 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物の転化を伴う反応用の触媒又は触媒の成分として有用な微孔性結晶質ゼオライトの技術分野に関連する。 10

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、全ての 4 面体が、分子サイズの溝 (channel) 及び / 又は空洞 (cavity) を保有する 3 次元構造を形成する螺旋構造を共有する  $TO_4$  四面体ネットワークによって形成される微孔性の結晶性物質である。この種の物質は種々の組成を有しており、T は一般的には +3 又は +4 の酸化状態にある元素 (例えば、Si、Ge、Ti、Al、B、Ga 等) を示す。元素 T のいずれかが +4 よりも低い酸化状態にあるときには、形成される結晶格子は、構造中に存在する前記の溝又は空洞内の有機カチオン又は無機カチオンの存在によって補償される負の荷電を示す。このような溝や空洞は有機分子や水を保有していてもよい。従って、一般的には、ゼオライトの化学的組成は次の実験式によって表示してもよい： 20



式中、M は 1 種若しくは数種の +n 価の有機若しくは無機カチオンを示し、X は 1 種若しくは数種の 3 価元素を示し、Y は 1 種若しくは数種の 4 価元素 (通常は Si) を示し、R は 1 種若しくは数種の有機物質を示す。合成後の後処理によって、M、X、Y 及び R の性質並びに x、y、z 及び w の値を変化させることができるが、合成後又はか焼後のゼオライトの化学的組成は各々のゼオライトとその調製法に応じて特徴的な範囲を示す。

【0003】

各々のゼオライトの結晶構造は、化学種に特異的な溝と空洞系を有する。この種の溝と空洞系は、これらを区別するのに役立つ特徴的な X 線回折図形に反映される。 30

【0004】

多くのゼオライトは、構造規定剤 (structure defining agent; SDA) として作用する有機分子の存在下で合成されている。SDA として作用するこの種の有機分子は、一般的には窒素原子を含有しており、反応媒体中で安定な有機カチオンを発生することができる。

【0005】

ゼオライトの合成中における前駆体種の移動は、ヒドロキシル基と塩基性媒体の存在下でおこなうことができる。このようなヒドロキシル基と塩基性媒体は、使用する SDA のヒドロキシド (例えば、ZMS-5 ゼオライトの場合には、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる) として導入することができる。又、フッ化物イオンは、ゼオライトの合成中の移動剤 (mobilizing agent) として作用する。例えば、ヨーロッパ特許 EP-A337479 号明細書には、pH の低い水性媒体中において、ZMS-5 ゼオライトの合成中におけるシリカの移動剤として HF を使用することが記載されている。 40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

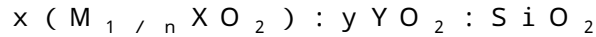
本発明は新規な微孔性結晶質ゼオライト (「ITQ-28 ゼオライト」として規定される) とその製造方法を提供するためになされたものである。このゼオライトは、か焼形態及び合成後の非か焼形態において、従来から知られている他のゼオライトの場合とは異なる 50

るX線回折図形を示す。即ち、該X線回折図形は、このゼオライトに特徴的で特異的なものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第一に、本発明は、微孔性結晶質ゼオライトであって、シラノールの存在に起因して結晶格子中に出現する欠陥が存在しないか焼形態において下記の実験式によって表されると共に、合成された状態においては少なくとも下記の表Iに示す角度 $2\theta$ （度）の値と相対強度（ $I/I_0$ ）を有するX線回折図形を示すことによって特徴づけられる微孔性結晶質ゼオライトに関する：



[式中、Mは、 $H^+$ 、少なくとも1種の $+n$ 価の無機カチオン又はこれらの混合カチオンを示し、Xは酸化状態が $+3$ の少なくとも1種の化学元素を示し、Yは酸化状態が $+4$ の少なくとも1種の化学元素を示し（但し、Siは除く）、xは $0 \sim 0.2$ の値を示し（ $0$ 及び $0.2$ を含む）、yは $0 \sim 0.1$ の値を示す（ $0$ 及び $0.1$ を含む）]

【表1】

表 I

2 $\theta$ (度) $\pm 0.5$	相対強度 ( $I/I_0$ )
9.57	f
14.73	m
19.79	f
20.40	m
21.17	f
21.40	f
21.93	mf
22.96	mf
23.25	m
24.58	m
26.79	m

[表中、 $I_0$ は最も強いピークの強度（ $100\%$ ）を示し、mは中間の相対強度（ $20\% \sim 40\%$ ）を示し、fは強い相対強度（ $40\% \sim 60\%$ ）を示し、mfは非常に強い相対強度（ $60\% \sim 100\%$ ）を示す]

【0008】

本発明による微孔性結晶質ゼオライトは、か焼状態においては、少なくとも以下の表IIに示す角度 $2\theta$ （度）と相対強度（ $I/I_0$ ）を有するX線回折図形を示す。

【0009】

【表 2】

表 II

2θ (度) ±0.5	相対強度 (I/I <sub>0</sub> )
9.61	mf
9.91	f
14.85	m
19.87	d
20.49	d
21.16	d
21.32	d
21.55	d
22.08	m
23.13	f
24.84	d
26.72	m

10

【表中、m、mf及びfは表Iの場合と同意義であり、dは弱い相対強度(0~20%)を示す】

20

【発明を実施するための最良の形態】

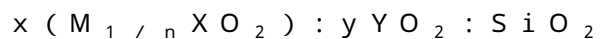
【0010】

微孔性結晶質ゼオライトITQ-28の好ましい態様によれば、XはAlを示し、xは0よりも大きく、0.2以下の値を示す。元素Xは、好ましくはAl、Ga、B、Fe、Cr及びこれらの任意の混合元素を示す。元素Yは、好ましくはGe、Ti、Sn、V及びこれらの任意の混合元素を示す。又、上記の実験式において、xは、好ましくは0.1未満の値を示し、yは、好ましくは0.05未満の値を示す。

【0011】

本発明の特に好ましい態様によれば、微孔性結晶質ゼオライトITQ-28は、シラノールの存在に起因して結晶格子中に出現する欠陥が存在しないか焼状態においては下記の実験式によって表されると共に少なくとも上述の角度2(度)と相対強度(I/I<sub>0</sub>)を有するX線回折図形を示し、又、合成された状態においては少なくとも上述の角度2(度)の値と相対強度(I/I<sub>0</sub>)を有するX線回折図形を示す：

30



【式中、Mは、H<sup>+</sup>並びに+n価の無機カチオン(好ましくは、アルカリ金属カチオン及びアルカリ土類金属カチオンから成る群から選択される無機カチオン)又はこれらの混合カチオンを示し、Xは、Al、Ga、B、Fe、Cr及びこれらの混合元素から成る群から選択される酸化状態が+3の少なくとも1種の化学元素を示し、YはGe、Ti、Sn、V及びこれらの混合元素から成る群から選択される酸化状態が+4の少なくとも1種の化学元素を示し、xは0~0.1の値を示し(0及び0.1を含む)、yは0~0.05の値を示す(0及び0.05を含む)】

40

【0012】

ITQ-28のX線回折図形は、固定発散スロットとCuのK放射線を使用する粉末法によって得たものである。

【0013】

しかしながら、ITQ-28ゼオライトの合成法及び該ゼオライトのか焼処理若しくはその後の処理によっては、シラノール基(Si-OH)の存在に起因して結晶格子に出現する欠陥が存在することもある。このような欠陥は上記の実験式中には含まれていない。

【0014】

50



表IIにおいては、ITQ-28ゼオライト粉末のX線回折によって得られた最も強い反射に関する角度 $2\theta$ （度）と相対強度（ $I/I_0$ ）を示す。この場合、該ゼオライト粉末は、その内部に吸蔵された有機化合物を除去するためにか焼処理に付したものであり、又、表中の「d」、「m」、「f」及び「mf」は前記と同意義である。

【0015】

このITQ-28ゼオライト試料について得られた表中の回折データに関しては、次の点に留意すべきである。即ち、単一若しくは特有の回折線は、特定の条件下（例えば、結晶学的変化をもたらすような異なる条件下）において解像線若しくは部分的な解像線として出現する複数の反射の重複若しくは重畳によって形成されることがある。一般的には、結晶学的変化には、単位格子パラメータの小さな変化及び/又は構造変化をもたらさないような結晶の対称性の変化が含まれる。従って、回折ピークの位置、幅及び強度はゼオライトの化学的組成並びに水和度や結晶サイズによってある程度左右される。特に、次のような条件下で合成されたITQ-28ゼオライトは、図1に記載のようなX線回折図形を示す：該ゼオライトの結晶格子がケイ素とアルミニウムの酸化物のみから構成され（ $Si/Al = 1.9$ ）、又、該ゼオライトは、フッ化物アニオンを存在させると共に構造規定剤（structure directing agent）として第4アンモニウムカチオンである2,3-[ビス（N-メチル-N-メチレンピロリジニウム）]-トランス-5-ノルボルネンを使用して合成する。この回折図形は、下記の表IIIに示す角度 $2\theta$ （度）の値及び相対強度（ $I/I_0$ ）によって特徴づけられる。この場合、「d」、「m」、「f」及び「mf」は上記の表IIの場合と同意義である。

【0016】

10

20

【表 3】

表 III

2θ (度) ±0.5	相対強度 (I/I <sub>0</sub> )
7.53	d
7.96	d
8.34	d
8.75	d
9.75	f
9.86	d
14.58	d
14.73	m
15.30	d
16.10	d
17.35	d
17.53	d
17.95	d
19.24	d
19.79	f
20.40	m
21.17	f
21.40	f
21.93	mf
22.96	mf
23.25	m
23.67	d
23.99	d
24.58	m
24.90	d
25.29	d
25.79	d
26.49	d
26.79	m
28.06	d
29.10	d
29.41	d
29.85	d
30.64	d
31.04	d
31.67	d
31.90	d
32.12	d
35.13	d
35.46	d
35.73	d

10

20

30

40

【 0 0 1 7 】

図 2 は、上記の I T Q - 2 8 試料を 5 8 0 での焼処理に付すことによって、結晶構

50

造中に吸蔵された有機化合物を除去した試料のX線回折図形を示す。この回折図形は、下記の表IVに示す角度 $2\theta$  (度)の値及び相対強度( $I/I_0$ )によって特徴づけられる。この場合、「d」、「m」、「f」及び「mf」は上記の表IIIの場合と同意義である。ITQ-28ゼオライトの合成後のX線回折図形をか焼処理に付した後のX線回折図形と比較すれば明らかのように、該ゼオライトは大きな熱安定性を示す。

【0018】

【表4】

表 IV

$2\theta$ (度) $\pm 0.5$	相対強度 ( $I/I_0$ )	
7.61	d	10
7.97	d	
8.41	d	
8.84	d	
9.61	mf	
9.91	f	
13.30	d	
13.49	d	
14.70	d	20
14.85	m	
15.55	d	
16.20	d	
18.00	d	
19.27	d	
19.87	d	
20.49	d	
20.61	d	
21.16	d	
21.32	d	30
21.55	d	
22.08	m	
23.13	f	
23.38	d	
24.07	d	
24.84	d	
25.42	d	
25.98	d	
26.72	m	
27.26	d	40
28.27	d	
29.26	d	
29.64	d	
29.96	d	
30.70	d	
31.07	d	
32.10	d	
35.58	d	

【0019】

50

本発明による微孔性結晶質ゼオライトITQ-28は、酸形態(acid form)、カチオン交換形態及びこれらの混在形態から選択されるいずれの形態で存在していてもよい。

【0020】

本発明は、微孔性結晶質ゼオライトITQ-28の合成方法であって、少なくとも、1種若しくは複数種のSiO<sub>2</sub>源、1種若しくは数種の有機カチオン(R)源、1種若しくは複数種のフッ化物イオン源及び水を含有する反応混合物を80 ~ 200 で結晶化が達成されるまで加熱すること、及び該反応混合物が下記のモル組成を有することを特徴とする該合成方法にも関する：

$$\text{ROH} / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 \sim 50$$

10

【0021】

上記の合成方法の特定の実施態様によれば、反応混合物は1種若しくは複数種の3価元素(X)源をさらに含有し、下記のモル組成を有する：

$$\text{ROH} / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$\text{X}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0を除く)}$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 \sim 50$$

20

【0022】

上記の合成方法の別の実施態様によれば、反応混合物は1種若しくは複数種の4価元素(Y) (但し、Siを除く)源をさらに含有し、下記のモル組成を有する：

$$\text{ROH} / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$\text{YO}_2 / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0を除く)}$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 \sim 50$$

【0023】

上記の合成方法のさらに別の実施態様によれば、反応混合物は1種若しくは複数種の4価元素(Y) (但し、Siを除く)源及び1種若しくは複数種の3価元素(X)源をさらに含有し、下記のモル組成を有する：

$$\text{ROH} / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$\text{X}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0を除く)}$$

$$\text{YO}_2 / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (但し、0を除く)}$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.1 \sim 3.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 \sim 50$$

30

【0024】

本発明による上記の合成方法の好ましい特定の実施態様によれば、反応混合物は、SiO<sub>2</sub>源、Ge、Ti、V、Sn及びこれらの任意の混合元素から選択されるSi以外の1種若しくは複数種の4価元素源、Al、B、Ga、Fe、Cr及びこれらの任意の混合元素から選択される1種若しくは複数種の3価元素源、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びこれらの任意の混合元素から選択される+n価の無機カチオン(M)源、1種若しくは複数種の有機カチオン(R)源[Rは2, 3-[ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)]-トランス-5-ノルボルネンを示す]、フッ化物イオン源及び水を含有すると共に、下記のモル組成を有する：

$$\text{ROH} / \text{SiO}_2 = 0.01 \sim 1.0$$

$$\text{M}_{1/n} \text{OH} / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.2$$

$$\text{X}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.5$$

$$\text{YO}_2 / \text{SiO}_2 = 0 \sim 0.5$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.1 \sim 2.0$$

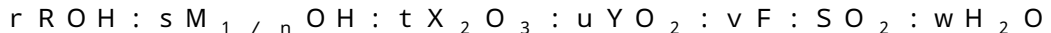
$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 \sim 20$$

40

50

## 【 0 0 2 5 】

ゼオライト I T Q - 2 8 を得るための反応混合物の組成は、一般的には、モル比で表示されるパラメータ値を伴う下記の式で表される：



式中、M は 1 種若しくは複数種の + n 価の無機カチオン（好ましくは、アルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオン）を示し、X は 1 種若しくは複数種の 3 価元素（好ましくは、Al、B、Ga、Fe、Cr 又はこれらの任意の混合元素）を示し、Y は Si 以外の 1 種若しくは複数種の 4 価元素（好ましくは、Ge、Ti、Sn、V 又はこれらの任意の混合元素）を示し、R は 1 種若しくは複数種の有機カチオン（好ましくは、2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネン）を示し、F は 1 種若しくは複数種のフッ化物イオン源（好ましくは、HF、NH<sub>4</sub>F 又はこれらの混合物）を示し、r、s、t、u、v、及び w の値は以下の通りである：

$$r = \text{R O H} / \text{S i O}_2 = 0.01 \sim 1.0 \text{ (好ましくは、} 0.1 \sim 1.0 \text{)}$$

$$s = \text{M}_{1/n} \text{ O H} / \text{S i O}_2 = 0 \sim 1.0 \text{ (好ましくは、} 0 \sim 0.2 \text{)}$$

$$t = \text{X}_2 \text{ O}_3 / \text{S i O}_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (好ましくは、} 0 \sim 0.5 \text{)}$$

$$u = \text{Y O}_2 / \text{S i O}_2 = 0 \sim 0.1 \text{ (好ましくは、} 0 \sim 0.5 \text{)}$$

$$v = \text{F} / \text{S i O}_2 = 0.1 \sim 3.0 \text{ (好ましくは、} 0.1 \sim 2.0 \text{)}$$

$$w = \text{H}_2 \text{ O} / \text{S i O}_2 = 1 \sim 50 \text{ (好ましくは、} 1 \sim 20 \text{)}$$

## 【 0 0 2 6 】

フッ化物アニオンは前駆体種の移動剤として使用する。好ましいフッ化物アニオン源は HF、NH<sub>4</sub>F 又はこれらの混合物である。

## 【 0 0 2 7 】

反応混合物の熱処理は、好ましくは、130 ~ 200 でおこなう。反応混合物の熱処理は静的におこなってもよく、又は攪拌下でおこなってもよい。結晶過程が完結した後、固体状生成物を濾過処理若しくは遠心分離処理によって分離し、次いで乾燥させる。その後の焼処理を 350 よりも高温（好ましくは、400 ~ 900）でおこなうことによって、ゼオライト中に吸蔵された有機物残渣を分解して除去し、これによってゼオライトの溝や空洞の清浄化がおこなわれる。

## 【 0 0 2 8 】

SiO<sub>2</sub> 源としては、例えば、テトラエチルオルトシリケート、コロイドシリカ、非晶質シリカ又はこれらの任意の混合物を使用してもよい。

## 【 0 0 2 9 】

有機カチオン R は、好ましくは、2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネンである。有機カチオン若しくはカチオン類は、好ましくは、塩形態、例えば、ハロゲン化物又は水酸化物として反応混合物中へ添加し、さらに付加的に、アルカリ金属イオン源、アルカリ土類金属イオン源又はこれらの混合イオン源 (M) を水酸化物又は塩の形態で添加する。

## 【 0 0 3 0 】

合成混合物の成分は異なる成分源から得ることができ、これらの成分源に応じて、結晶化の時間や条件は変化する。

## 【 0 0 3 1 】

好ましくは、有機カチオン R は 2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネンであり、該有機カチオンは、好ましくは、ジヒドロキシド (dihydroxide) の形態及び水酸化物と他の塩形態（好ましくは、ハロゲン化物）との混合物から選択される形態で添加される。

## 【 0 0 3 2 】

上記の方法の特定の実施態様によれば、結晶性物質の無機酸化物を結晶化促進剤として反応混合物中へ混合することができ、その添加量は、添加される全ての酸化物に基づいて 0.01 ~ 20 重量%である。

## 【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

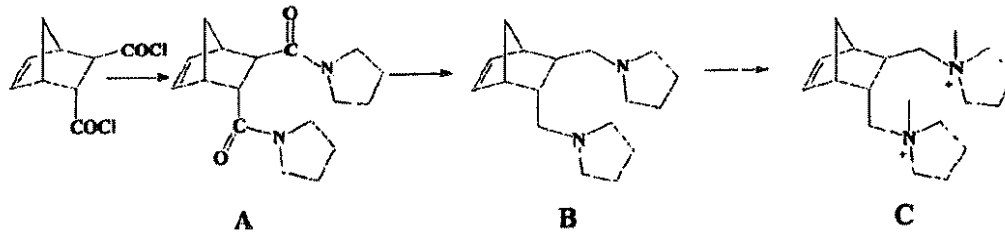
50

好ましくは、本発明の対象である結晶性物質（ITQ-28）を結晶化促進剤として反応混合物中へ添加する。その添加量は、添加される全ての酸化物に基づいて0.01～20重量%（好ましくは、0.05～10重量%）である。

【0034】

有機カチオン2,3-〔ビス（N-メチル-N-メチレンピロリジニウム）〕-トランス-5-ノルボルネンは下記の反応スキームに従って合成される。

【化1】



10

【0035】

上記の反応スキームは次の過程から成る。最初に、2,3-(ジカルボニルクロリド)-トランス-5-ノルボルネン酸塩化物から対応するジアミド（生成物A）を得る。このジアミドをジアミン（生成物B）へ変換させ、次いで該ジアミンを4級化処理に付すことによって、2,3-〔ビス（N-メチル-N-メチレンピロリジニウム）〕-トランス-5-ノルボルネンヨウ化物（生成物C）を得る。

20

【0036】

本発明は、活性形態のITQ-28を、有機化合物から構成される供給原料の転化反応における触媒として使用することにも関する。

【0037】

本発明の対象である結晶性物質（ITQ-28）は既知の方法に従ってペレット化した後、酸形態及び/又は適当なカチオンでカチオン交換された形態で次の反応における触媒の成分として使用することができる：炭化水素供給物の接触分解、炭化水素の接触水素化分解、オレフィンを用いる芳香族炭化水素のアルキル化、エステル化、アシル化、ホルムアルデヒドとアニリンとの反応。

【0038】

さらにまた、本発明は、有機化合物の供給転化法（feed conversion）であって、活性形態のITQ-28を触媒として有機化合物の供給過程において、該有機化合物の転化が達成されるのに十分な時間にわたって導入することを含む該供給転化法に関する。

30

【0039】

この方法の特定の実施態様によれば、該方法には、炭化水素供給原料を用いるプロセスにおいて、活性形態のITQ-28を触媒として導入した後、炭化水素の接触分解と接触水素化分解から選択されるプロセスを実施することが含まれる。

【0040】

この方法のさらに別の実施態様によれば、該方法には、炭化水素供給原料を用いるプロセスにおいて、活性形態のITQ-28を触媒若しくは触媒の成分として導入した後、オレフィンを用いる芳香族炭化水素のアルキル化、エステル化、アシル化、及び特にアニリンとホルムアルデヒドとの反応から選択されるプロセスを実施することが含まれる。

40

【0041】

上記の方法においては、ITQ-28は酸形態及び/又は適当なカチオンで交換したカチオン交換形態で使用することができる。

【実施例】

【0042】

実施例1：有機カチオン2,3-〔ビス（N-メチル-N-メチレンピロリジニウム）〕-トランス-5-ノルボルネンの合成

50

還流冷却器と電磁攪拌機を具備する丸底フラスコ内へ2, 3 - (ジカルボニルクロリド) - トランス - 5 - ノルボルネン 5 g (22.82 mmol) 含有溶液を入れ、該溶液を氷浴中で冷却させた後、ピロリジンを17.04 g (240 mmol) 含有するピリジン溶液 30 ml を滴下した。滴下終了後、得られた溶液を0 で4時間攪拌した。回転蒸発器内でピリジンを蒸発させた後、10% HCl 溶液 75 ml を添加し、攪拌を1時間続行した。得られた反応溶液を、ジクロロメタンを用いる抽出処理に3回付した。有機抽出物を、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いる乾燥処理に付した後、濾過処理に付し、次いで回転蒸発器内での濃縮処理に付すことによって生成物 A を得た (収率: 72%)。

【0043】

生成物 B を得るために、還流冷却器と電磁攪拌機を具備する丸底フラスコ内へ乾燥エーテル 25 ml 及び  $\text{LiAlH}_4$  1.06 g (30.25 mmol) を入れた後、生成物 A (ジアミド) 4.36 g を乾燥エーテル 50 ml に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、反応混合物の加熱還流を2時間おこなった。反応混合物を氷浴中で冷却させた後、水 1.5 ml を添加し、次いで15% NaOH 溶液 1.5 ml を添加した。得られた混合物を0.5時間にわたって激しく攪拌させた後、固体分を濾別した。使用した有機相中のエーテルを回転蒸発器内で蒸発させ、残存した残渣を10% HCl 溶液 25 ml で処理した。この混合物のpHをアルカリ性pHに調整した後、エーテルで再度抽出した。エーテル相を $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥させた後、濾過処理に付し、次いで回転蒸発器内での濃縮処理に付すことによって生成物 B を得た (収率: 85%)。

【0044】

生成物 C を得るために、生成物 B (ジアミン) 3.46 g (13.45 mmol) を酢酸エチル 30 ml に溶解させ、得られた溶液を丸底フラスコ内へ入れた後、ヨウ化メチル 15.27 g (107.57 mmol) を添加し、得られた混合物を周囲温度で24時間攪拌することによって生成した固体を濾取した後、酢酸エチルで十分洗浄することによって生成物 C を得た (収率: 96%)。

【0045】

実施例 2: 2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネンの二水酸化物の調製

実施例 1 で詳述した方法によって得られた 2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネンのヨウ化物を、以下に説明するイオン交換樹脂を用いる水酸化物による交換処理に付した。

当該有機カチオンのヨウ化物 (生成物 C) 14 g (25.74 mmol) を水に溶解させた溶液中へ「ドウェックス (Dowex) SBR 樹脂」51.5 g を添加し、得られた混合物を翌日まで連続的に攪拌した。反応生成物を濾取した後、蒸留水で洗浄することによって 2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネンのジヒドロキシド溶液を得た。この溶液を HCl 水溶液で滴定したところ (指示薬: フェノールフタレン)、交換率は 90% よりも高かった。この最終的な溶液は、該溶液 1000 g あたり、0.21 当量のヒドロキシドを含有する。

【0046】

実施例 3: ITQ - 28 ゼオライトの調製

最初に、アルミニウムイソプロポキシド 0.163 g をテトラエチルオルトシリケート (TEOS) 3.32 g に添加した。次いで、2, 3 - [ビス(N - メチル - N - メチレンピロリジニウム)] - トランス - 5 - ノルボルネンのジヒドロキシド [ $\text{R}(\text{OH})_2$ ] の溶液 39.8 g を添加した (該溶液は、該溶液 1000 g あたり 0.21 当量のヒドロキシドを含有する)。得られた混合物を攪拌下での蒸発処理に付すことによって、TEOS の加水分解によって生成したエタノールを完全に除去すると共に、下記の最終組成物が得られるように水の量を調整した。最後に、フッ化水素酸溶液 (HF の 50 重量% 溶液) 0.33 g を該混合物中へ添加した。得られたゲルの組成は以下の通りである:

$\text{SiO}_2$  : 0.025  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0.26  $\text{R}(\text{OH})_2$  : 0.52 HF : 7  $\text{H}_2\text{O}$

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

このようにして得られた混合物を、ポリテトラフルオロエチレンで内壁を被覆したオートクレーブ内へ入れ、攪拌系を備えたヒーターを用いて175 で30日間加熱した。生成した混合物を濾取し、これを蒸留水で洗浄した後、100 での乾燥処理に付すことによって得られた固体のX線回折図形を図1に示す。この場合の最も特徴的なピークを表IIIに示す。この固体を、空気中における580 で3時間のか焼処理に付すことによって、該固体中に吸蔵された有機物を除去した。か焼処理に付したITQ-28ゼオライトのX線回折図形を図2に示す。この場合の最も特徴的なピークを表IVに示す。これらのデータは、該ゼオライトがか焼処理においても安定性を維持することを示すものである。

## 【 0 0 4 8 】

実施例4：ITQ-28ゼオライトの調製

最初に、アルミニウムイソプロポキシド0.245gをテトラエチルオルトシリケート(TEOS)5gに添加した。次いで、2,3-[ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)]-トランス-5-ノルボルネンのジヒドロキシド[R(OH)<sub>2</sub>]の溶液21gを添加した(該溶液は、該溶液1000gあたり0.6当量のヒドロキシドを含有する)。得られた混合物を攪拌下での蒸発処理に付すことによって、TEOSの加水分解によって生成したエタノールを完全に除去すると共に、下記の最終組成物が得られるように水の量を調整した。最後に、フッ化水素酸溶液(HFの50重量%溶液)0.50gを該混合物中へ添加した。得られたゲルの組成は以下の通りである：

$\text{SiO}_2 : 0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.26 \text{ R(OH)}_2 : 0.52 \text{ HF} : 2 \text{ H}_2\text{O}$

## 【 0 0 4 9 】

このようにして得られた混合物を、ポリテトラフルオロエチレンで内壁を被覆したオートクレーブ内へ入れ、攪拌系を備えたヒーターを用いて175 で20日間加熱した。生成した混合物を濾取し、これを蒸留水で洗浄した後、100 での乾燥処理に付すことによってITQ-28ゼオライトを得た。

## 【 0 0 5 0 】

実施例5：ITQ-28ゼオライトの調製

最初に、アルミニウムイソプロポキシド0.163g及び四酸化チタン(IV)(TEOTi)0.036gをテトラエチルオルトシリケート(TEOS)3.3gに添加した。次いで、2,3-[ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)]-トランス-5-ノルボルネンのジヒドロキシド[R(OH)<sub>2</sub>]の溶液13.8gを添加した(該溶液は、該溶液1000gあたり0.61当量のヒドロキシドを含有する)。得られた混合物を攪拌下での蒸発処理に付すことによって、TEOSとTEOTiの加水分解によって生成したエタノールを完全に除去すると共に、下記の最終組成物が得られるように水の量を調整した。最後に、フッ化水素酸溶液(HFの50重量%溶液)0.34g及び実施例3に記載の方法によって調製したITQ-28(0.09g)の水性懸濁液を該混合物中へ添加した。得られたゲルの組成は以下の通りである：

$\text{SiO}_2 : 0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.01 \text{ TiO}_2 : 0.26 \text{ R(OH)}_2 : 0.52 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}$

## 【 0 0 5 1 】

このようにして得られた混合物を、ポリテトラフルオロエチレンで内壁を被覆したオートクレーブ内へ入れ、攪拌系を備えたヒーターを用いて175 で30日間加熱した。生成した混合物を濾取し、これを蒸留水で洗浄した後、100 での乾燥処理に付すことによってITQ-28ゼオライトを得た。

## 【 0 0 5 2 】

実施例6：ITQ-28ゼオライトの調製

最初に、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)4gを2,3-[ビス(N-メチル-N-メチレンピロリジニウム)]-トランス-5-ノルボルネンのジヒドロキシド[R(OH)<sub>2</sub>]の溶液15.7gに添加した(該溶液は、該溶液1000gあたり0.61当量のヒドロキシドを含有する)。得られた混合物を攪拌下での蒸発処理に付すこと

10

20

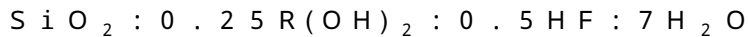
30

40

50



によって、TEOSの加水分解によって生成したエタノールを完全に除去すると共に、下記の最終組成物が得られるように水の量を調整した。最後に、フッ化水素酸溶液（HFの50重量%溶液）0.38g及び実施例3に記載の方法によって調製したITQ-28（0.1g）の水性懸濁液を該混合物中へ添加した。得られたゲルの組成は以下の通りである：



【0053】

このようにして得られた混合物を、ポリテトラフルオロエチレンで内壁を被覆したオートクレーブ内へ入れ、攪拌系を備えたヒーターを用いて175℃で14日間加熱した。生成した混合物を濾取し、これを蒸留水で洗浄した後、100℃での乾燥処理に付すことによ

10

って得られた固体のX線回折図形によれば、該固体はITQ-28ゼオライトであった。

【0054】  
実施例7：ITQ-28ゼオライトの調製

最初に、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）4gを2,3-〔ビス（N-メチル-N-メチレンピロリジニウム）〕-トランス-5-ノルボルネンのジヒドロキシド〔R(OH)<sub>2</sub>〕の溶液16.5gに添加した（該溶液は、該溶液1000gあたり0.61当量のヒドロキシドを含有する）。次いで、Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・10H<sub>2</sub>O 0.42gを水1gに溶解させた溶液を添加した。得られた混合物を攪拌下での蒸発処理に付すことによ

20

って、TEOSの加水分解によって生成したエタノールを完全に除去すると共に、

下記の最終組成物が得られるように水の量を調整した。最後に、フッ化水素酸溶液（HFの50重量%溶液）0.4g及び実施例3に記載の方法によって調製したITQ-28（0.06g）の水性懸濁液を該混合物中へ添加した。得られたゲルの組成は以下の通りである：



【0055】

このようにして得られた混合物を、ポリテトラフルオロエチレンで内壁を被覆したオートクレーブ内へ入れ、攪拌系を備えたヒーターを用いて175℃で40日間加熱した。生成した混合物を濾取し、これを蒸留水で洗浄した後、100℃での乾燥処理に付すことによ

30

って得られた固体のX線回折図形によれば、該固体はITQ-28ゼオライトであった。

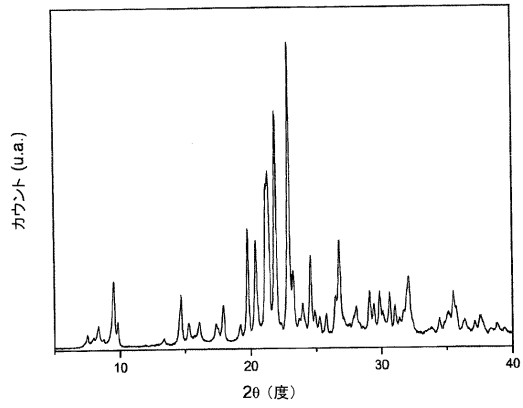
【図面の簡単な説明】

【0056】

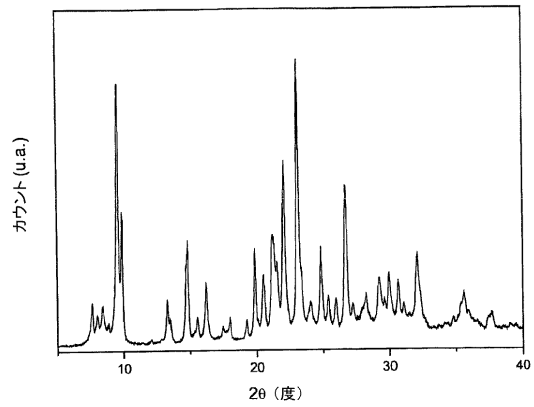
【図1】実施例3で得られた合成後のITQ-28ゼオライトのX線回折図形における最も特徴的なピークを示す。

【図2】実施例3で詳述したプロセスにおいて使用したか焼後のITQ-28ゼオライトのX線回折図形における最も特徴的なピークを示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100068526  
弁理士 田村 恭生
- (74)代理人 100103115  
弁理士 北原 康廣
- (72)発明者 アベリノ・コルマ・カノス  
スペイン、エ - 4 6 0 2 2 バレンシア、アベニダ・ロス・ナランホス、シン/ヌメロ、コンセホ・スベリオール・デ・インベスティガシオネス・シエンティフィカス、インスティトゥト・デ・テク  
ノロヒア・キミカ
- (72)発明者 マリア・ホセ・サバテル・ピコット  
スペイン、エ - 4 6 0 2 2 バレンシア、アベニダ・ロス・ナランホス、シン/ヌメロ、コンセホ・スベリオール・デ・インベスティガシオネス・シエンティフィカス、インスティトゥト・デ・テク  
ノロヒア・キミカ
- (72)発明者 スサナ・バレンシア・バレンシア  
スペイン、エ - 4 6 0 2 2 バレンシア、アベニダ・ロス・ナランホス、シン/ヌメロ、コンセホ・スベリオール・デ・インベスティガシオネス・シエンティフィカス、インスティトゥト・デ・テク  
ノロヒア・キミカ

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特表平07-504396(JP,A)  
特表2002-532377(JP,A)  
特表2005-526686(JP,A)  
特表2006-517508(JP,A)  
米国特許第04544538(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B33/00-39/54  
Science Direct  
JSTPlus(JDreamII)  
WPI