

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5635261号  
(P5635261)

(45) 発行日 平成26年12月3日(2014.12.3)

(24) 登録日 平成26年10月24日(2014.10.24)

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

請求項の数 8 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2009-522768 (P2009-522768)	(73) 特許権者	599134676
(86) (22) 出願日	平成19年7月13日(2007.7.13)		エクソンモービル・ケミカル・パテント・
(65) 公表番号	特表2009-544569 (P2009-544569A)		インク
(43) 公表日	平成21年12月17日(2009.12.17)		アメリカ合衆国、テキサス州 77079
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/016004		、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ
(87) 国際公開番号	W02008/016477		13501
(87) 国際公開日	平成20年2月7日(2008.2.7)	(74) 代理人	100071010
審査請求日	平成21年3月30日(2009.3.30)		弁理士 山崎 行造
(31) 優先権主張番号	60/834,032	(74) 代理人	100121762
(32) 優先日	平成18年7月28日(2006.7.28)		弁理士 杉山 直人
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100126767
(31) 優先権主張番号	60/834,001		弁理士 白銀 博
(32) 優先日	平成18年7月28日(2006.7.28)	(74) 代理人	100118647
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 赤松 利昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なモレキュラーシープ組成物、この製造方法、及びこの使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶性 M C M - 2 2 ファミリーのモレキュラーシープであって、合成されたままの形態において、

1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの格子面最大間隔におけるピークを含む X 線回折パターン、

1 2 . 5 7 乃至 1 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピーク、及び 8 . 8 乃至 1 1 オングストロームにおける充分分離していない一つのピークを有し、

1 2 . 5 7 乃至 1 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピークが 1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの間の格子面最大間隔におけるピーク強度の 9 0 % 未満であることを特徴とし、

3 . 5 7 ± 0 . 0 6 オングストロームの格子面最大間隔における X R D ピークおよび 2 8 ± 1 オングストロームの格子面最大間隔における X R D ピークを更に含む、結晶性 M C M - 2 2 ファミリーのモレキュラーシープ。

【請求項2】

前記 X 線回折パターンが以下の表に示される値と相対強度を含む、請求項1の結晶性モレキュラーシープ；

内部格子面間隔 (Å)	相対強度、 $I/I_0 \times 100$
$14.17 > d > 12.57$	M-VS
$12.33 \pm 0.23$	M-VS
11.1乃至8.8	W-S
$3.57 \pm 0.06$	W-M
$3.43 \pm 0.06$	M-VS

## 【請求項3】

合成されたままの形態において、

$12.33 \pm 0.23$  オングストロームの格子面最大間隔におけるピークを含むX線回折パターン、

$12.57$  乃至  $14.17$  オングストロームの間における区別可能な一つのピーク、及び  $8.8$  乃至  $11$  オングストロームにおける充分分離していない一つのピークを有し、

$12.57$  乃至  $14.17$  オングストロームの間における区別可能な一つのピークが  $12.33 \pm 0.23$  オングストロームの間の格子面最大間隔におけるピーク強度の90%未満であることを特徴とし、

$3.57 \pm 0.06$  オングストロームの格子面最大間隔におけるXRDピークおよび  $2.8 \pm 1$  オングストロームの格子面最大間隔におけるXRDピークを更に含む、結晶性MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブを製造する方法であって、該方法が、

(a) 少なくとも一つの4価の元素(Y)の少なくとも一つの供給源、少なくとも一つのアルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも一つの供給源、少なくとも一つの指向剤(R)、水、及び任意で、少なくとも一つの3価元素(X)の少なくとも一つの供給源を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、前記混合物が以下のモル比を有する：

$Y : X_2 = 10$  乃至無限大

$H_2O : Y = 5$  乃至  $35$

$OH^- : Y = 0.001$  乃至  $2$

$M^+ : Y = 0.001$  乃至  $2$

$R : Y = 0.001$  乃至  $2$

ここにおいて、Mはアルカリ金属であり、Rは少なくとも一つのN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 5-ペンタエンジアミニウム塩、N, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 6-ヘキサエンジアミニウム塩、又は任意のこれらの混合物である工程、

(b) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が  $100$  乃至  $250$  の範囲の温度、少なくとも  $150$  RPM 乃至  $5000$  RPM 未満の撹拌速度、及び  $1$  時間乃至  $400$  時間の結晶化時間を含む、工程、並びに

(c) 前記結晶性モレキュラーシーブを回収する工程、を含む方法。

## 【請求項4】

前記混合物中の4価元素の重量に基づいて、 $0.01$  乃至  $10$  重量%の範囲で、少なくとも一つの核が前記混合物中に更に含まれる、請求項3の方法。

## 【請求項5】

$OH^- : Y$  が  $0.01$  乃至  $1$  の範囲にある、請求項3又は4のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項6】

合成されたままの形態において、

$12.33 \pm 0.23$  オングストロームの格子面最大間隔におけるピークを含むX線回折パターン、

$12.57$  乃至  $14.17$  オングストロームの間における区別可能な一つのピーク、及び  $8.8$  乃至  $11$  オングストロームにおける充分分離していない一つのピークを有し、

10

20

30

40

50

1 2 . 5 7 乃至 1 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピークが 1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの間の格子面最大間隔におけるピーク強度の 9 0 % 未満であることを特徴とし、

3 . 5 7 ± 0 . 0 6 オングストロームの格子面最大間隔における X R D ピークおよび 2 8 ± 1 オングストロームの格子面最大間隔における X R D ピークを更に含む、結晶性 M C M - 2 2 ファミリーのモレキュラーシーブを提供する方法であって、

( a ) 少なくとも 1 つのゲルマニウムではない 4 価元素の少なくとも 1 つの供給源 ( Y )、少なくとも 1 つのゲルマニウムの供給源 ( G e )、少なくとも 1 つの指向剤 ( R )、水、及び任意で少なくとも 1 つの 3 価元素 ( X ) の少なくとも 1 つの供給源、及び少なくとも 1 つのアルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも 1 つの供給源を含む混合物を提供する工程であって、前記混合物が以下のモル比を有し、

( G e + Y ) : X<sub>2</sub> = 1 0 乃至無限大

H<sub>2</sub>O : Y = 1 乃至 1 0 , 0 0 0

M<sup>+</sup> : Y = 0 乃至 2

R : Y = 0 . 0 0 1 乃至 2

ここにおいて、M はアルカリ金属であり、R は少なくとも 1 つの N , N , N , N ' N ' N ' - ヘキサメチル - 1 , 5 - ペンタエンジアミニウムエン塩、N , N , N , N ' N ' N ' - ヘキサメチル - 1 , 6 - ヘキサエンジアミニウムエン塩、又は任意のこれらの組合せであることを特徴とする、工程、

( b ) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を形成する工程であって、前記結晶化条件が 1 0 0 乃至 2 0 0 の範囲の温度及び 1 乃至 4 0 0 時間の間の結晶化時間を含む、工程、並びに

( c ) 前記結晶性モレキュラーシーブを回収する工程、を含む方法。

【請求項 7】

( G e + Y ) : X<sub>2</sub> が 1 5 乃至 6 0 0 の範囲内にある請求項 6 の方法。

【請求項 8】

( a ) 転換条件下で、炭化水素原料を請求項 3 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された結晶性モレキュラーシーブ又は請求項 1 および 2 の結晶性モレキュラーシーブに接触させて、生成物を形成する工程を含む、炭化水素転換方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は新規なモレキュラーシーブ組成物、これを製造する方法、並びにこの使用に関する。特に、本開示は M C M - 2 2 及び M C M - 5 6 の低角特性を有する E M M - 1 0 又は M C M - 2 2 タイプの物質である、新規なモレキュラーシーブ組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

天然又は合成モレキュラーシーブ物質は各種炭化水素転換における触媒性質がこれまで証明されてきている。触媒として用いることができるものは、任意の天然の又は合成モレキュラーシーブを含む。これらのゼオライトの例としては、大口径ゼオライト、中口径ゼオライト、小口径ゼオライトを含む。これらのゼオライト及び他の異性体は、参照により本明細書に援用する、W . H . Meier , D . H . Olson 及び Ch . B a e r l o c h e r , Elsevier 編 「ゼオライトフレームワークタイプのアトラス」( " Atlas of Zeolite Framework Types " ) 第 5 版、2 0 0 1 年に記載されている。大口径ゼオライトは通常、少なくとも約 7 の口径サイズを有し、L T L、V F I、M A Z、F A U、O F F、\* B E A、及び M O R フレームワークタイプ ( I U P A C コミッションのゼオライト命名法に基づく ) のゼオライトを含む。大口径ゼオライトは、マツザイト ( m a z z i t e )、オフレイト ( o f f r e t i t e )、ゼオライト L、V P I - 5、ゼオライト Y、ゼオライト X、オメガ、及びベータを含む。中口径ゼオライトは約 5 乃至約 7 未満の口径サイズを有し、例としては

10

20

30

40

50

、MEI、MEL、EUO、MTT、MFS、AEL、AFO、HEU、FER、MWW、及びTONフレームワークタイプ(IUPACコミッションのゼオライト命名法に基づく)のゼオライトを含む。中口径ゼオライトの例としては、ZEM-5、ZSM-11、ZSM-22、MCM-22、シリケート1、及びシリケート2を含む。小口径のゼオライトは約3乃至約5.0未満の口径サイズを有し、例としては、CHA、ERI、KFI、LEV、SOD、及びLTAフレームワークタイプ(IUPACコミッションのゼオライト命名法に基づく)のゼオライトを含む。小口径ゼオライトの例としては、ZK-4、ZSM-2、SAPO-34、SAPO-35、ZK-14、SAPO-42、ZK-21、ZK-22、ZK-5、ZK-20、ゼオライトA、チャバサイト、ゼオライトT、グメリナイト(gmelinite)、ALPO-17、及びクリロプチロナイト(clinoptilolite)を含む。

10

**【0003】**

米国特許No. 4,439,409はPHS-3と呼ばれる結晶性モレキュラーシーブに関するものであり、MCM-56(米国特許No. 5,362,697)の合成に指向剤として作用する有機化合物である、ヘキサメチレンイミンを含む混合物の水熱反応によりこれを合成することを開示している。ヘキサメチレンイミンはMCM-22(米国特許No. 4,945,325)及びMCM-49(米国特許No. 5,236,575)の結晶性モレキュラーシーブの合成において使用されることも示唆されている。ゼオライトSSZ-25(米国特許No. 4,826,667)と呼ばれるモレキュラーシーブはアダマンタン第4級アンモニウムイオンを含む水熱反応のための反応混合物から合成される。米国特許No. 6,077,498はITQ-1と呼ばれる結晶性モレキュラーシーブに関するものであり、これは1つ又は複数の有機添加剤を含む水熱反応のための反応混合物から合成される。

20

**【0004】**

S. H. Lee, C. H. Shi、及びS. B. HongによるChem. Lett. Vol. 32, No. 6, page 542-543(2003)並びにS. H. Lee, C. H. Shin, D. K. Yang, S. D. Ahn, I. S. Nam及びS. B. HongによるMicroporous and Mesoporous Materials, Vol. 68, page 97-104(2004)は、水、Me6-ダイクオット-5ジプロミド、Ludox HS-40、無水硝酸アルミニウム、及び50重量%の水酸化ナトリウム溶液から調製された水熱反応のための反応混合物を結晶化して合成されたMCM-22モレキュラーシーブを報告する。この混合物は以下の表1で示す組成を有している。この混合物は(表1に示す)結晶化条件下で結晶化され、(ミクロプレート形態学的に)約0.5×0.5µmの結晶サイズを有する純粋なMCM-22相と特徴付けられている。

30

【表 1】

	Chem. Lett. Vol. 32, No. 6, page 542-543 (2003)	Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 68, page 97-104 (2004)	
混合物のモル組成			
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	30	60
H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	40	40	40
OH <sup>*</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.63	0.4	0.5
OH <sup>**</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.73	0.6	0.6
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.73	0.6	0.6
R/SiO <sub>2</sub>	0.15	0.1	0.1
結晶化条件			
温度 (°C)	160		
攪拌速度 (RPM)	100		
時間 (hr)	168		
生成物の性質			
XRDの結果	ピュア MCM-22 相		
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	38		
BET面積(m <sup>2</sup> /g)	438		
結晶サイズ	0.5 x 0.05 μm		
形態	プレートレット	プレートレット	

\* OH<sup>\*</sup>/ SiO<sub>2</sub> はアルミニウムの供給源を補正して計算した、  
両文献において Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いている。

\*\* OH<sup>\*\*</sup>/ SiO<sub>2</sub> はアルミニウムの供給源を補正していない。

## 【 0 0 0 5 】

米国仮出願 No. 60 / 834030 は、合成されたままの形態において、 $13.18 \pm 0.25$  及び  $12.33 \pm 0.23$  オングストロームの格子面最大間隔を含む X 線回折パターンを示す、結晶性モレキュラーシーブ (EMM - 10 - P) を開示する。 $13.18 \pm 0.25$  及び  $12.33 \pm 0.23$  オングストロームの格子面最大間隔のピーク強度は  $12.33 \pm 0.23$  オングストロームにおける格子面最大間隔のピーク強度の少なくとも 90% 程度である。

## 【 0 0 0 6 】

米国仮出願 No. 60 / 834, 001 は結晶性モレキュラーシーブ (EMM - 10 - P) の製造方法を開示する。該方法は、

(a) 少なくとも 1 つの 4 価元素 (Y) の少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つのカルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つの指向剤 (R)、水、及び任意で、少なくとも 1 つの 3 価元素 (X) の少なくとも 1 つの供給源を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、この混合物が以下のモル比を有する：

Y : X<sub>2</sub> = 10 乃至無限大

H<sub>2</sub>O : Y = 1 乃至 10, 000

OH<sup>-</sup> : Y = 0.001 乃至 0.59

M<sup>+</sup> : Y = 0.001 乃至 2

R : Y = 0.001 乃至 2

ここにおいて、M はアルカリ金属であり、R は少なくとも 1 つの N, N, N, N' N' N

10

20

30

40

50

' - ヘキサメチル - 1 , 5 - ペンタエンジアミニウム塩 ( Me 6 - ダイクオット 5 塩 ( 複数を含む ) ) である、工程及び

( b ) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が 1 0 0 乃至 2 0 0 の範囲の温度及び約 1 時間乃至 4 0 0 時間の間の結晶化時間を含む工程を含む。

【 0 0 0 7 】

米国仮出願 No . 6 0 / 8 3 4 , 0 3 2 は、そのアンモニウム交換形態、又はその焼形態において M W W トポロジーを有するセル単位を含む、結晶性モレキュラーシーブ ( E M M - 1 0 ) を開示する。この結晶性モレキュラーシーブはセル単位が c 方向に配列しているような縞模様の回折により特徴付けられる。この結晶性モレキュラーシーブは電子回折パターン

10

【 0 0 0 8 】

米国仮出願 No . 0 6 / 8 3 4 , 0 3 1 は結晶性モレキュラーシーブ ( E M M 1 0 ) を生成する方法を開示する。この方法は、

( a ) 少なくとも 1 つの 4 価の元素 ( Y ) の少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つの 3 価元素 ( X ) の少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つのカルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つの指向剤 ( R )、及び水、を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、前記混合物が以下のモル比を有する：

Y : X<sub>2</sub> = 1 0 乃至無限大

20

H<sub>2</sub>O : Y = 1 乃至 1 0 , 0 0 0

O H<sup>-</sup> : Y = 0 . 0 0 1 乃至 0 . 5 9

M<sup>+</sup> : Y = 0 . 0 0 1 乃至 2

R : Y = 0 . 0 0 1 乃至 2

ここにおいて、M はアルカリ金属であり、R は少なくとも 1 つの N , N , N , N ' N ' N ' - ヘキサメチル - 1 , 5 - ペンタエンジアミニウム塩 ( Me 6 - ダイクオット 5 塩 ( 複数を含む ) ) である、工程、及び

( b ) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が 1 0 0 乃至 2 0 0 の範囲の温度及び約 1 時間乃至 4 0 0 時間の間の結晶化時間を含む、工程、

30

( c ) 結晶性モレキュラーシーブを回収する工程、及び

( d ) 結晶性モレキュラーシーブを硝酸アンモニウム溶液を用いてイオン交換をする工程を含む。

【 0 0 0 9 】

結晶形態、サイズ及び凝集 / 塊、又は新たな X 線回折は触媒の挙動、特に触媒活性及び安定性の変更に影響を及ぼすことが知られている。従って、新たな結晶性モレキュラーシーブ組成物及びそのような新たな結晶性モレキュラーシーブ組成物を製造する方法が必要とされている。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 0 】

40

幾つかの態様において、本開示は合成されたままの形態において、1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの格子面最大間隔におけるピークを含む X 線回折パターン、1 2 . 5 7 乃至約 1 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピーク、及び 8 . 8 乃至 1 1 オングストロームにおける充分分離していない一つのピークを有し、1 2 . 5 7 乃至約 1 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピークが 1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの間の格子面最大間隔におけるピーク強度の 9 0 % 未満である結晶性 M C M - 2 2 モレキュラーシーブに関する。

【 0 0 1 1 】

他の態様において、本開示は、

a ) 少なくとも 1 つの 4 価の元素 ( Y ) の少なくとも 1 つの供給源、少なくとも 1 つの力

50

ルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つの指向剤（R）、水、及び任意で、少なくとも1つの3価元素（X）の少なくとも1つの供給源を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、前記混合物が以下のモル比を有する：

$Y : X_2 = 10$  乃至無限大

$H_2O : Y = 1$  乃至  $10,000$

3価元素の供給源の補正を行っていない場合、 $OH^- : Y = 0.001$  乃至  $0.59$  及び / 又は3価元素の供給源の補正を行っている場合、 $OH^- : Y = 0.001$  乃至  $0.39$

$M^+ : Y = 0.001$  乃至  $2$

$R : Y = 0.001$  乃至  $2$

ここにおいて、Mはアルカリ金属であり、Rは少なくとも1つのN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 5-ペンタエンジアミニウム塩（複数を含む）、N, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 6-ヘキサエンジアミニウム塩（複数を含む）、又は任意のこれらの混合物であり、前記 $OH^- : Y$ は計算された値である、工程、

10

(b) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシープを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が $100$  乃至  $250$  の範囲の温度、少なくとも $150$  RPM乃至 $5000$  RPM未満の撹拌速度、及び約1時間乃至 $400$ 時間の間の結晶化時間を含む、工程、並びに

(c) 前記結晶性モレキュラーシープを回収する工程を含む、結晶性モレキュラーシープを生成する方法に関する。

【0012】

20

更なる態様において、本開示は結晶性モレキュラーシープを製造する方法に関する。該方法は、

(a) 少なくとも1つの4価の元素（Y）の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つのカルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つの指向剤（R）、水、及び任意で、少なくとも1つの3価元素（X）の少なくとも1つの供給源を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、前記混合物が以下のモル比を有する：

$Y : X_2 = 10$  乃至無限大

$H_2O : Y = 1$  乃至  $10,000$

3価元素の供給源の補正を行っていない場合、 $OH^- : Y = 0.74$  乃至  $2$  及び / 又は3価元素の供給源の補正を行っている場合、 $OH^- : Y = 0.64$  乃至  $2$

30

$M^+ : Y = 0.001$  乃至  $2$

$R : Y = 0.001$  乃至  $2$

ここにおいて、Mはアルカリ金属であり、Rは少なくとも1つのN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 5-ペンタエンジアミニウム塩（複数を含む）、N, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 6-ヘキサエンジアミニウム塩（複数を含む）、又は任意のこれらの混合物であり、前記 $OH^- : Y$ が3価元素の供給源の補正を行っていない、工程、

(b) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシープを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が $100$  乃至  $200$  の範囲の温度、少なくとも $150$  RPM乃至 $5000$  RPM未満の撹拌速度、及び約1時間乃至 $400$ 時間の間の結晶化時間を含む、工程、並びに

40

(c) 前記結晶性モレキュラーシープを回収する工程を含む。

【0013】

更なる態様において、本発明は結晶性モレキュラーシープを製造する方法に関する。該方法は、

(a) 少なくとも1つの4価の元素（Y）の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つのカルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つの指向剤（R）、水、及び任意で、少なくとも1つの3価元素（X）の少なくとも1つの供給源を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、前記混合物が以下のモル比を有する：

$Y : X_2 = 10$  乃至無限大

50

$H_2O : Y = 5$  乃至  $35$

$OH^- : Y = 0.001$  乃至  $2$

$M^+ : Y = 0.001$  乃至  $2$

$R : Y = 0.001$  乃至  $2$

ここにおいて、Mはアルカリ金属であり、Rは少なくとも1つのN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 5-ペンタエンジアミニウム塩(複数を含む)、N, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 6-ヘキサエンジアミニウム塩(複数を含む)、又は任意のこれらの混合物であり、前記 $OH^- : Y$ が3価元素の供給源の補正を行っていない、又は補正を行っている、工程、

(b) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が100乃至200の範囲の温度、少なくとも150RPM乃至5000RPM未満の攪拌速度、及び約1時間乃至400時間の間の結晶化時間を含む、工程、並びに

(c) 前記結晶性モレキュラーシーブを回収する工程を含む。

【0014】

更なる他の態様において、本発明は結晶性モレキュラーシーブを製造する方法に関する。該方法は、

(a) 少なくとも1つの4価の元素(Y)の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つのアルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つの指向剤(R)、水、少なくとも1つの核、及び任意で、少なくとも1つの3価元素の少なくとも1つの供給源(X)を含む混合物を提供する工程であり、ここにおいて、前記混合物が以下のモル比を有する：

$Y : X_2 = 10$  乃至無限大

$H_2O : Y = 1$  乃至  $10, 000$

$OH^- : Y = 0.001$  乃至  $2$

$M^+ : Y = 0.001$  乃至  $2$

$R : Y = 0.001$  乃至  $2$

ここにおいて、Mはアルカリ金属であり、Rは少なくとも1つのN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 5-ペンタエンジアミニウム塩(複数を含む)、N, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 6-ヘキサエンジアミニウム塩(複数を含む)、又は任意のこれらの混合物であり、前記 $OH^- : Y$ が3価元素の供給源の補正を行っていない又は行われており、前記核が前記混合物中の3価元素酸化物の重量に基づいて0.01乃至10%の範囲で含まれている、工程

(b) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を製造する工程であって、前記結晶化条件が100乃至200の範囲の温度及び約1時間乃至400時間の結晶化時間を含む、工程、並びに

(c) 前記結晶性モレキュラーシーブを回収する工程、を含む。

【0015】

更なる態様において、本開示は結晶性モレキュラーシーブの製造方法に関する。この方法は、

(a) ゲルマニウムではない少なくとも1つの4価元素(Y)の少なくとも1つの供給源、少なくとも1つのゲルマニウム(Ge)の供給源、少なくとも1つの指向剤(R)、水、及び任意で少なくとも1つの3価元素(X)の少なくとも1つの供給源、及び少なくとも1つのアルカリ又はアルカリ土類金属元素の少なくとも1つの供給源を含む混合物を提供する工程であって、前記混合物が以下のモル比を有し、

$(Ge + Y) : X_2 = 10$  乃至無限大

$H_2O : Y = 1$  乃至  $10, 000$

$M^+ : Y = 0$  乃至  $2$

$R : Y = 0.001$  乃至  $2$

ここにおいて、Mはアルカリ金属であり、Rは少なくとも1つのN, N, N, N' N' N' 50

' - ヘキサメチル - 1 , 5 - ペンタエンジアミニウムエン ( 複数を含む )、N , N , N , N ' N ' N ' ヘキサメチル - 1 , 6 - ヘキサエンジアミニウムエン ( 複数含む )、又は任意のこれらの組合せである、工程、

( b ) 前記混合物を結晶化条件に曝して、所望の結晶性モレキュラーシーブを含む生成物を形成する工程であって、前記結晶化条件が 1 0 0 乃至 2 0 0 の範囲の温度及び約 1 乃至 4 0 0 時間の間の結晶化時間を含む、工程、並びに

( c ) 前記結晶性モレキュラーシーブを回収する工程を含む。

【 0 0 1 6 】

幾つかの態様において、本開示はここに開示された方法により製造された M C M - 2 2 ファミリーのモレキュラーシーブに関する。

10

【 0 0 1 7 】

幾つかの態様において、本発明は請求項 7 乃至 3 0 のいずれか 1 項に記載の方法又は請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の結晶性モレキュラーシーブにより製造された結晶性モレキュラーシーブと炭化水素原料とを転換条件下で接触させて、生成物を形成する工程を含む、炭化水素転換方法に関する。

【 0 0 1 8 】

本発明のこれらの及び他の側面は以下の詳細な説明、図、及び添付の特許請求の範囲により明らかとなる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

20

図 1 a は、8 0 時間における実施例 1 の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 1 b は、9 2 時間における実施例 1 の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 2 は、実施例 1 A の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 3 は、実施例 1 A の S E M を示す。

図 4 は、実施例 2 の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 5 は、実施例 2 の合成されたままの生成物の S E M を示す。

図 6 は、実施例 3 の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 7 は、実施例 3 の合成されたままの生成物の S E M を示す。

図 8 は、実施例 4 の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 9 は、実施例 4 の合成されたままの生成物の S E M を示す。

30

図 1 0 は、実施例 5 の合成されたままの生成物の X R D を示す。

図 1 1 は、実施例 5 の合成されたままの生成物の S E M を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

幾つかの態様において、本開示は、その合成されたままの形態において、1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの格子面最大間隔におけるピーク 1 2 . 5 7 乃至約 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピーク、及び 8 . 8 乃至 1 1 オングストロームにおける充分分離していない一つのピークを含む X 線回折パターンを有し、1 2 . 5 7 乃至約 1 4 . 1 7 オングストロームの間における区別可能な一つのピークが 1 2 . 3 3 ± 0 . 2 3 オングストロームの間の格子面最大間隔におけるピーク強度の 9 0 % 未満であることを特徴とする、結晶性 M C M - 2 2 ファミリーのモレキュラーシーブに関する。他の態様において、本開示はこれを製造する方法及び / 又はこれを使用する方法に関する。

40

序論

【 0 0 2 1 】

本明細書で引用する全ての特許、特許出願、試験手順、優先権書類、論文、出版物、マニュアル、及び他の文献は、これらが開示している事柄が本発明と矛盾しない範囲であり、且つ法制度が援用を認めている場合には、参照により完全に本明細書に援用される。

【 0 0 2 2 】

数値範囲を示す複数の下限値及び上限値が本明細書に開示されている場合、任意の下限値と任意の上限値から形成される数値範囲も本明細書に開示されているものである。

50

【0023】

本明細書に用いる「フレームワークタイプ」は「ゼオライトフレームワークのアトラス(“Atlas of Zeolite Framework Types)」、2001年の記載に基づくものである。

【0024】

本明細書に用いる周期表の族番号はChemical and Engineering News, 63(5), 27(1985)に基づくものである。

【0025】

本明細書で用いる「テーブル状の(tabular habit)」形態の語は並行に積み重ねられた薄い層状の結晶」を有する鉱物を意味する。「プレート状の」形態の語は、10

【0026】

「MCM-22ファミリー物質」(又は「MCM-22ファミリーの物質」又は「MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブ」)の語は、以下を含む：

(i)「MWWフレームワークトポロジーを有する単位セル」である、共通の開始結晶構造物のブロックから生成された分子。単位セルは、参照により本明細書に援用される、「ゼオライトフレームワークのアトラス(Atlas of Zeolite Framework Types)」、第5版、2001に記載のように、結晶を説明するための3次元空間中にあるタイル状の原子の特定の配列である；

(ii)「1つの単位セル厚の1つの層」、好ましくは1つの単位セル厚を形成している、共通の2次的な構造ブロック、MWWフレームワークタイプ単位セルの2次元的タイリング、から形成されたモレキュラーシーブ；20

(iii)共通の2次的構造ブロック、「1つの単位セル厚以上の1つ又はそれ以上の相」、1つの単位セル厚以上の相はMWWフレームワークトポロジーを有する単位セルの1つの単位セル厚の少なくとも2つの層における少なくとも、タッキング、パッキング、又はビルディングから形成されたモレキュラーシーブ。そのような2次的構造ブロックのスタッキングは規則的なつくりでも不規則的なつくりでも、これらの組合せでもよい。

【0027】

MCM-22ファミリー物質は(か焼又は合成されたままのいずれかの状態で)  $12.4 \pm 0.25$ 、 $3.75 \pm 0.07$ 、及び  $3.42 \pm 0.07$  オングストロームの格子面最大間隔を含むX線回折パターンを有することを特徴とする。このMCM-22ファミリー物質は(か焼又は合成されたままのいずれかの状態で)  $12.4 \pm 0.25$ 、 $6.9 \pm 0.15$ 、 $3.75 \pm 0.07$ 、及び  $3.42 \pm 0.07$  オングストロームの格子面最大間隔を含むX線回折パターンを有することも特徴とする。モレキュラーシーブを特徴付けるためのこのX線回折データは前記触媒構造を特徴付けるために用いるX線回折データは、入射放射線として銅のK-アルファダブレット(doublet)、並びにシンチレーションカウンターと(データ)収集システムとして関係するコンピューターとを備えた解析装置を用いた従来の方法により得ることができる。MCM-22ファミリーに属する物質はMCM-22(米国特許No. 4,954,325に記載)、PSH-3(米国特許No. 4,439,409に記載)、SSZ-25(米国特許No. 4,826,667に40記載)、ERB-1(欧州特許No. 0293032に記載)、ITQ-1(米国特許No. 6,077,498に記載)、ITQ-2(WO97/17290に記載)、ITQ-30(WO2005/118476に記載)、MCM-36(米国特許No. 5,250,277に記載)、MCM-49(米国特許No. 5,236,575に記載)、UZM-8(米国特許No. 6,756,030に記載)、及びMCM-56(米国特許No. 5,362,697に記載)を含む。これらの特許の全ての内容を参照により本明細書に援用する。

【0028】

MCM-22物質はモレキュラーシーブの10員環内部孔に繋がらない12員環表面ポケットを有していることにおいて、MCM-22モレキュラーシーブは、モルデナイトのよ50

うな、前述の従来の大口径ゼオライトアルキル化触媒とは区別される。

【0029】

MWWトポロジーであるIZA-SCのより設計されたゼオライト物質は10員環及び12員環の両方の2つの細孔システムが存在する多層物質である。「ゼオライトフレームワークのアトラス (Atlas of Zeolite Framework Types)」は、MCM-22、ERB-1、ITQ-1、PHS-3、及びSSZ-25の5つの異なる名称の物質を、同じトポロジーを有する物質として分類している。

【0030】

MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブは各種炭化水素転換に有用であることが発見されている。MCM-22ファミリーの例としては、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、PHS-3、SSZ-25、UZM-8、及びERB-1がある。そのようなモレキュラーシーブは芳香族化合物のアルキル化に有用である。米国特許No. 6,936,744は、モノアルキル化芳香族化合物、特にクメン、のアルキル化を開示する。このアルキル化は、ポリアルキル化された芳香族化合物をアルキル化可能な芳香族化合物に、少なくとも部分的に液相条件下で、トランスアルキル化触媒に存在下で、接触させて、モノアルキル化芳香族化合物を生成する工程を含む。ゼオライトトランスアルキル化触媒は少なくとも2つの結晶性モレキュラーシーブの混合物を含み、各モレキュラーシーブはゼオライトベータ、ゼオライトY、モルデナイト、及び12.4±0.25、6.9±0.15、3.75±0.07、及び3.24±0.07オングストロームの格子面最大間隔を含むX線回折パターンを有する物質から選択される。

【0031】

MCM-22ファミリー物質はアモルファス物質；非MWWフレームワークトポロジーを有する単位セル（例えば、MFI、MTW）の不純物、及び/又は他の不純物（例えば、重質物質及び/又は有機炭化水素）を含むことが当業者に理解されている。本明細書のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブと共存している非MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブの典型的な例としては、Kenya tite、EU-1、XSM-50、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-5、Ferrierite、モルデナイト、ソーダライト、及び/又はAnalcineである。本明細書のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブと共存している非MCM-22ファミリーのモレキュラーシーブの他の例は、EUO、MTW、FER、MOR、SOD、ANA、及び/又はMFIのフレームワークタイプを有するモレキュラーシーブである。本開示のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブは非MCM-22ファミリー物質を含まないことが好ましい。本明細書で用いる、「実質的に非MCM-22ファミリー物質」を含まない、の語は、本発明のMCM-22ファミリー物質が、不純物と純粋なMCM-22ファミリー物質の総重量に基づいて、（50重量%未満の）マイナー成分を含むことを意味し、MCM-ファミリー物質中にマイナー成分が20重量%未満であることが好ましい。

【0032】

発明の詳細な説明を通して、モレキュラーシーブ素材を説明するために従来の特徴づけを行うための技術を用いている。これらの技術は：

(a) X線回折(XRD)によるモレキュラーシーブ素材の構造及び結晶化度の程度、及び/又は

(b) 示差電子顕微鏡(SEM)で測定されるモレキュラーシーブの形態及び結晶サイズ及び/又は

(c) 原子吸光光度法及び/又は誘導結合マスペクトル法(ICP-MS又はICPMS)による化学組成、及び/又は

(d) BET法による吸収能力及び表面エリア；及び/又は

(e) プロビング反応(probing reaction)により測定される触媒活性及び触媒安定性を含む。

X線粉末回折パターン

【0033】

10

20

30

40

50

内部格子面間隔、 $d'$  は、オングストローム ( ) 単位で測定され、ラインの相対強度である  $I/I_0$  は、バックグラウンド以上の最も強いラインの強度、 $I_0$  を 100 として、プロファイル適合作業 (又は 2 次誘導アルゴリズム) を用いて提供されるものである。この強度はローレンツ (変換) 及び分極効果について補正される。これらの相対強度は、 $VS =$  非常に強い (60 乃至 100)、 $S =$  強い (40 乃至 60)、 $M =$  中程度 (20 乃至 40)、及び  $W =$  弱い (0 乃至 20) の記号で示される。単一のラインとして列挙されている回折データは、結晶学的形態の違いのような特定の条件下において、複数の重なりあったラインからなることもあり、分解された又は部分的に分解されたラインとしても見られる。通常、結晶学的形態変化は、構造の変化を伴わない、単位セルパラメータのマイナーチェンジ及び/又は結晶の対称性の変化を含む。相対強における変化を含むこれらのマイナーな影響はカチオン含量、フレームワーク組成、細細孔充填の性質及び程度、及び熱及び/又は水熱履歴の違いとしても生じる。他の回折パターンにおける変化は  $MCM-22$  と類似の物質、例えば、 $MCM-49$ 、 $MCM-56$ 、及び  $PHS-3$  とを含む場合、物質間の重要な違いを示すことができる。

10

## 【0034】

内部格子面間隔、 $d'$  は、ベースラインに対する最大値から 50% の強度の値として決定される半値幅が約  $1.5^\circ$  又はこれより大きい場合にブロードであるとされる。

## 【0035】

本明細書で用いる「XRD で区別可能なピーク」の語は、バックグラウンドノイズの少なくとも 2 培のピーク最大値が明確に確認できる XRD ピークであると定義される。

20

## 【0036】

本明細書において、XRD において「区別できない」ピーク (「充分分離されていないピーク」とも言う) は、ピーク間において単一なプロファイルを示すピークを意味する (ノイズの範囲内で、連続的なポイント又は上昇 (又は現状を維持している) し続けている、又は減少し続けている)。

## 【0037】

本明細書の XRD における、「区別できる」ピーク (分離されているピークとも言う) の語は、区別できないピーク (分離されていないピーク) ではない XRD ピークを意味する。

## 【0038】

本開示の結晶性モレキュラーシープ組成物は合成されたままの状態において、結晶性モレキュラーシープが 3 つのピークを含む X 線回折パターンを示すことを特徴とする。(1)  $12.33 \pm 0.23$  オングストロームの格子面最大間隔; (2)  $14.17 \pm 12.57$  オングストローム (表 2) における格子面最大間隔; (3)  $8.8$  乃至  $11.1$  オングストロームの間の区別できない格子面最大間隔、 $14.17 \pm 12.57$  オングストロームの間の格子面最大間隔のピーク強度は  $12.33 \pm 0.23$  オングストロームにおける格子面最大間隔のピーク強度の 90% 未満である。

30

## 【表 2】

格子面間隔 (Å)	相対強度 $I/I_0 \times 100$
$14.17 > d > 12.57$	M-VS
12.33	M-VS

40

## 【0039】

本発明の結晶性モレキュラーシープは合成された状態で、表 3 又は表 4 に示す格子面最大間隔を含むモレキュラーシープの X 線回折パターンにより特徴付けられる。

【表 3】

格子面間隔 (Å)	相対強度 $I/I_0 \times 100$
14.17 > d > 12.57	M-VS
12.33 ± 0.23	M-VS
11.1 to 8.8	W-S
3.57 ± 0.06	W-M
3.43 ± 0.06	M-VS

+4

【表 4】

格子面間隔 (Å)	相対強度 $I/I_0 \times 100$
14.17 > d > 12.57	M-VS
12.33 ± 0.23	M-VS
11.1 to 8.8	W-S
4.41 ± 0.1	W-M, ブロード
3.96 ± 0.08	W-VS, ブロード
3.57 ± 0.06	W-M
3.43 ± 0.06	M-VS

10

## 【0040】

20

同様な物質 (MCM - 22、MCM - 22 - P、MCM - 36、MCM - 49、MCM - 56、EMM - 10 - P、及び EMM - 10) が共存している場合、本開示の組成物は以下のように、この組成物を MCM - 22、MCM - 22 - P、MCM - 22 - P、MCM - 36、MCM - 49、MCM - 56、EMM - 10 - P、及び EMM - 10 から区別する3つの重要なピークを有する。

(1) 12.33 ± 0.23 オングストロームにおける格子面最大間隔を有するピーク：MCM - 22、MCM - 22 - P、MCM - 36、MCM - 49、MCM - 56、EMM - 10 - P、及び EMM - 10 の全ての物質及び本開示の組成物；

(2) 14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔のピーク；(a) MCM - 22、MCM - 36、MCM - 49、EMM - 10、及び MCM - 56 はこのピークを示さない；(b) MCM - 22 - P、EMM - 10 - P、及び本開示の組成物はこのピークを示す、しかしながら、EMM - 10 - P において、このピークは 12.33 ± 0.23 オングストロームにおける格子面最大間隔を有するピークよりも少なくとも、90% 又はこれ以上高い；

30

(3) 8.66 乃至 11.3 の間の格子面最大間隔を有する区別できないピーク

(a) MCM 56、MCM - 36、及び EMM - 10 - P は同じピークを示す

(b) 全ての他の物質について、MCM - 2、MCM - 22 - P、MCM - 49、及び EMM - 10、このピークは区別可能なピークであり、EMM - 10 の場合において分離されている。

これらの違いを以下の表 V にまとめた。

40

【表5】

		格子面間隔 (Å)			
本明細書の組成物	XRDピークポジション	14.17 - 12.57	12.1-12.56	8.66-11.3	
	相対強度 $I/I_0 \times 100$	M-VS	M-VS	W-S (ブロードバンド) 非分散ピーク	
MCM-22-P	XRDピークポジション	13.53 ± 0.2	12.36 ± 0.2	11.13 ± 0.2	9.15 ± 0.3
	相対強度 $I/I_0 \times 100$	M-VS	VS	M-S	M-S
MCM-22	XRDピークポジション	区別できないピーク	12.36 ± 0.2	11.03 ± 0.2	8.83 ± 0.14
	相対強度 $I/I_0 \times 100$		VS	M-S	M-VS
MCM-36	XRDピークポジション	32以上	12.38 ± 0.2	9.01-10.94	
	相対強度 $I/I_0 \times 100$	VS	M-S	W-S (ブロードバンド) 非分散ピーク	
MCM-49	XRDピークポジション	13.15 ± 0.26 ショルダーピーク	12.49 ± 0.24	11.19 ± 0.22	8.9 ± 0.2
	相対強度 $I/I_0 \times 100$	-	VS	M-S	W-S
MCM-56	XRDピークポジション		12.36 ± 0.2	9.2 - 11.1	
	相対強度 $I/I_0 \times 100$		M-VS	W-S (ブロードバンド) 非分散ピーク	

10

20

## 【0041】

幾つかの態様において、本開示の結晶性モレキュラーシーブのX線回折パターンは更に、 $28 \pm 1$  オングストロームの格子面最大間隔を含む。

## 示差電子顕微鏡 (SEM)

30

## 【0042】

S. H. Lee, C. H. Shin, and S. B. HongによるChem. Lett. Vol. 32, No. 6, page 542 - 543 (2003)に記載の既知の合成されたMCM-22結晶性物質は $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ の粒子サイズ及びプレート上の形態を有していることが報告されている。

## 【0043】

非ゲルマニウムで及び核を用いずに調製された本開示の結晶性モレキュラーシーブのSEM像を図5に示す。図5に示すようにこの結晶性モレキュラーシーブは0.1ミクロン未満の厚さの内部成長したプレー状の結晶が5乃至20ミクロンの球状(円、楕円形)に凝集した結晶形態を有している。ゲルマニウム及び/又は種調製によりなされた本開示の結晶性モレキュラーシーブのSEMイメージを図7、9、及び11に示す。図7、9、及び11に示された結晶性モレキュラーシーブは最大直径が2ミクロン未満であり、約100nmの厚さを有するフレーク上の結晶形態を有する。

40

## 表面面積及び吸収取り込み

## 【0044】

モレキュラーシーブの全表面は窒素(液体窒素の温度は77K)の吸着-脱離を用いたBrunauer-Emmett-Teller (BET)法により測定される。内部表面面積はBrunauer-Emmett-Teller (BET)測定のtプロットを用いて計算される。外部表面面積はBrunauer-Emmett-Teller (BET)測定の全表面面積から内部表面面積を引いて計算する。

50

## 【0045】

本開示の結晶性モレキュラーシープ（か焼後）は  $450 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい、好ましくは  $475 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい、及びより好ましくは  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい、総表面面積（BET法で測定される外部及び内部表面積の合計）を特徴とする。

## 【0046】

更に、本開示の結晶性モレキュラーシープ（か焼後）は総表面面積に対する外部表面面積（BET法のt-プロットにより測定される）の比が0.18未満であることを特徴とする。

水熱反応のための反応混合物の調製

## 【0047】

合成モレキュラーシープは好適な酸化物の供給源を含む水熱反応のための水性反応混合物（合成混合物又は合成ゲル）形態で調製される。有機指向剤も所望構造を有するモレキュラーシープの製造に作用させる目的で水熱反応のための反応混合物に含まれる。そのような指向剤の使用は、Zeolites, Vol. 3, October, 1983, pp. 282-291に記載のLok等の“The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis”で議論されている。

## 【0048】

水熱反応のための反応混合物の成分が適切に相互に混合した後に、水熱反応のための反応混合物は適切な結晶化条件に曝される。本開示の幾つかの好適な態様において、そのような条件は通常決められた温度に水熱反応のための反応混合物を攪拌しながら加熱することを含む。必要に応じて、水熱反応のための反応混合物を0乃至120の範囲の温度で老化させることも好ましい。

## 【0049】

本開示の結晶性モレキュラーシープはアルカリ又はアルカリ土類金属の供給源（M）、例えば、ナトリウム又はカリウム、カチオン、3価元素の酸化物（X）、例えば、アルミニウム、4価元素の酸化物（Y）、例えば、シリコン、有機指向剤（R）、（以下で詳述する）、及び水を含む水熱反応のための反応混合物から調製する。この水熱反応のための反応混合物は酸化物のモル比について、以下の表4に示すような組成を有する。

## 【表6】

反応物	有用な範囲	好適な範囲
$\text{YO}_2 / \text{X}_2\text{O}_3$	10 - 無限大	15-120
$\text{H}_2\text{O} / \text{YO}_2$	1 - 10000	5-35
$\text{OH} / \text{YO}_2^*$	0.001-0.39	0.1-0.35
$\text{OH} / \text{YO}_2^{**}$	0.001-0.59	0.1-0.5
$\text{M} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.1-1
$\text{R} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.01-0.5
核 <sup>***</sup>	0-25 wt%	1-5 wt%
R	Me <sub>6</sub> -ダイクオット-5塩	Me <sub>6</sub> -ダイクオット-5塩

\*  $\text{OH} / \text{YO}_2$  は3価元素の供給源で補正している。

\*\*  $\text{OH} / \text{YO}_2$  は3価元素の供給源で補正していない。

\*\*\* 核の重量パーセント (wt%) は、図形四面体要素の酸化物に基づいている。

## 【0050】

これらの態様において、水熱反応のための反応混合物が表4に示す組成を有する場合、 $\text{OH} : \text{YO}_2$  モル比は3価元素の補正を行っておらず、約0.001乃至約0.95の範囲である。3価元素の補正を行う場合、その範囲は約0.001乃至約0.39の範囲で

10

20

30

40

50

ある。

【0051】

表6に示すような態様について、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、及び0.55を下限値とする $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っていない）が有用である。（以下の） $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っていない）は、表6に示すような態様について、0.59、0.55、0.51、0.5、0.4、0.3、0.2、及び0.1のより高い上限値の $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っていない）が有用である。下限値が上限値以下である限り、この $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比は前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っていない）は、1つの態様において0.001乃至0.59の範囲内の量で存在し、あるいは0.01乃至0.5の範囲内、あるいは0.1乃至0.5の範囲内、あるいは他の態様において0.1乃至0.4の範囲内で存在する。

10

【0052】

表6に示すような態様について、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、及び0.35の下限値の $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている）が有用である。（以下の） $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っていない）は、表6に示すような態様について、0.39、0.35、0.31、0.5、0.3、0.2、及び0.1の上限値の $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている）が有用である。下限値が上限値以下である限り、この $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比は前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $\text{OH}^- : \text{YO}_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている）は、1つの態様において0.001乃至0.39の範囲内の量で存在し、あるいは0.01乃至0.35の範囲内、あるいは0.1乃至0.3の範囲内、あるいは他の態様において0.1乃至0.25の範囲内で存在する。

20

【0053】

本開示の結晶性モレキュラーシーブはアルカリ又はアルカリ土類金属の供給源（M）、例えば、ナトリウム又はカリウム、カチオン、3価元素の酸化物（X）、例えば、アルミニウム、4価元素の酸化物（Y）、例えば、シリコン、有機指向剤（R）、（以下で詳述する）、及び水を含む水熱反応のための反応混合物から調製する。この水熱反応のための反応混合物は酸化物のモル比について、以下の表7に示すような組成を有する。

30

【表7】

反応物	有用な範囲	好適な範囲
$\text{YO}_2 / \text{X}_2\text{O}_3$	10 - 無限大	15-55
$\text{H}_2\text{O} / \text{YO}_2$	1 to 10000	5-35
$\text{OH}^- / \text{YO}_2^*$	0.64-2	0.7-2
$\text{OH}^- / \text{YO}_2^{**}$	0.74-2	0.8-2
$\text{M} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.1-1
$\text{R} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.01-0.5
核 <sup>***</sup>	0-25 wt%	1-5 wt%
R	$\text{Me}_6$ -ダイクオット-5塩	$\text{Me}_6$ -ダイクオット-5塩

40

\*  $\text{OH}^- / \text{YO}_2$  は3価元素の供給源で補正している。

\*\*  $\text{OH}^- / \text{YO}_2$  は3価元素の供給源で補正していない。

\*\*\* 核の重量パーセント (wt%) は、図形四面体要素の酸化物に基づいている。

50

## 【 0 0 5 4 】

これらの態様において、水熱反応のための反応混合物が表 7 に示す組成を有する場合、 $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比は 3 価元素の補正を行っておらず、約 0.74 乃至約 2 の範囲である。3 価元素の補正を行う場合、その範囲は約 0.64 乃至約 2 の範囲である。

## 【 0 0 5 5 】

開示される全ての態様について、0.74、0.77、0.78、0.80、0.90、1、及び 1.5 を下限値とする  $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比 (3 価元素の供給源の補正を行っていない) が有用である。開示される全ての態様について、2、1.6、1.4、1.3、1.2、1、0.9 及び 0.8 を上限値とする  $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比 (3 価元素の供給源の補正を行っていない) が有用である。下限値が上限値以下である限り、この  $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比は前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比 (3 価元素の供給源の補正をおこなっていない) は、1 つの態様において 0.74 乃至 2 の範囲内の量で存在し、あるいは 0.8 乃至 2 の範囲内、あるいは 0.8 乃至 1 の範囲内、あるいは他の態様において 0.8 乃至 1.1 の範囲内で存在する。

## 【 0 0 5 6 】

開示する全ての態様について、0.64、0.65、0.66、0.7、0.75、0.80、0.90、1 及び 1.5 の下限値の  $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比 (3 価元素の供給源の補正を行っている) が有用である。開示の全ての態様について、2、1.6、1.4、1.3、1.2、1、0.9、及び 0.8 の上限値の  $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比 (3 価元素の供給源の補正を行っている) が有用である。下限値が上限値以下である限り、この  $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比は前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $\text{OH}^- : \text{YO}_2$  モル比 (3 価元素の供給源の補正を行っている) は、1 つの態様において 0.74 乃至 2 の範囲内の量で存在し、あるいは 0.8 乃至 2 の範囲内、あるいは 0.8 乃至 1 の範囲内、あるいは他の態様において 0.8 乃至 1.1 の範囲内で存在する。

## 【 0 0 5 7 】

本開示の結晶性モレキュラーシーブは、代替的に、アルカリ又はアルカリ土類金属の供給源 (M)、例えば、ナトリウム又はカリウム、カチオン、3 価元素の酸化物 (X)、例えば、アルミニウム、4 価元素の酸化物 (Y)、例えば、シリコン、有機指向剤 (R)、(以下で詳述する)、及び水を含む水熱反応のための反応混合物から調製する。この水熱反応のための反応混合物は酸化物のモル比について、以下の表 8 に示すような組成を有する。

【表 8】

反応物	有用な範囲	好適な範囲
$\text{YO}_2 / \text{X}_2\text{O}_3$	10 - 無限大	15-55
$\text{H}_2\text{O} / \text{YO}_2$	5-35	5-30
$\text{OH}^- / \text{YO}_2$	0.001-2	0.001-2
$\text{M} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.1-1
$\text{R} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.01-0.5
核**	0-25 wt%	1-5 wt%
R	$\text{Me}_6$ -ダイクオット-5 塩	$\text{Me}_6$ -ダイクオット-5 塩

\*  $\text{OH}^- / \text{YO}_2$  は 3 価元素の供給源で補正している。

\*\*  $\text{OH}^- / \text{YO}_2$  は 3 価元素の供給源で補正していない。

\*\*\* 核の重量パーセント (wt%) は、図形四面体要素の酸化物に基づいている。

## 【 0 0 5 8 】

これらの態様において水熱反応のための反応混合物は表 8 に示すような組成を有する場合

、 $H_2O : YO_2$  モル比は約 5 乃至約 35 の範囲であり、又は約 5 乃至 30 の範囲である。これらの態様において、表 8 に示すような、5、10、12、15、20、22、25、及び 30 を下限値とする、 $H_2O : YO_2$  モル比が有用である。これらの態様において、表 8 に示すような、10、15、20、25、30、及び 35 の  $H_2O : YO_2$  の上限値が有用である。下限値が上限値より低い限り、 $H_2O : YO_2$  モル比は前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $H_2O : YO_2$  モル比は 1 つの態様において 5 乃至 35 の範囲の量で存在してよく、あるいは、5 乃至 30 の範囲の量、あるいは 10 乃至 35 の範囲の量、あるいは 10 乃至 30 の範囲の量、あるいは 15 乃至 35 の範囲の量、あるいは他の態様において、15 乃至 30 の範囲の量で存在する。

【0059】

本開示の結晶性モレキュラーシーブはアルカリ又はアルカリ土類金属の供給源 (M)、例えば、ナトリウム又はカリウム、カチオン、3 価元素の酸化物 (X)、例えば、アルミニウム、4 価元素の酸化物 (Y)、例えば、シリコン、有機指向剤 (R)、(以下で詳述する)、及び水を含む水熱反応のための反応混合物から調製する。この水熱反応のための反応混合物は酸化物のモル比について、以下の表 9 に示すような組成を有する。

【表 9】

反応物	有用な範囲	好適な範囲
$YO_2 / X_2O_3$	10 - 無限大	15-55
$H_2O / YO_2$	1 to 10000	5-35
$OH / YO_2^*$	0.001-2	0.001-2
$M / YO_2$	0.001-2	0.1-1
$R / YO_2$	0.001-2	0.01-0.5
核 <sup>**</sup>	1 wppm - 25 wt%	1-5 wt%
R	$Me_6$ -ダイクオット-5 塩	$Me_6$ -ダイクオット-5 塩

\*  $OH / YO_2$  は 3 価元素の供給源で補正している。

\*\*  $OH / YO_2$  は 3 価元素の供給源で補正していない。

\*\*\* 核の重量パーセント (wt%) は、図形四面体要素の酸化物に基づいている。

【0060】

これらの態様において、水熱反応のための反応混合物は、水熱反応のための反応混合物中の 3 価元素酸化物 (例えば、シリカ) の総重量に基づいて、1 wppm 乃至約 25%、好ましくは約 1 乃至約 5 重量%、の結晶核が存在するときに、結晶性モレキュラーシーブの合成が促進される。表 9 に示す態様において、水熱反応のための反応混合物の 3 価元素酸化物の総重量の重量%に基づいて、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、及び 15 重量% を下限値とする結晶核が有用である。表 9 に示す態様において、水熱反応のための反応混合物の 3 価元素酸化物の総重量の重量%に基づいて、1、2、5、10、15、20、及び 25 重量% を上限値とする結晶核が有用である。下限値が上限値以下である限り、結晶核の重量%は前述の任意の下限値と任意の上限値を組み合わせた範囲内の量で存在することができる。水熱反応のための反応混合物の 3 価元素の酸化物の重量に基づいて、結晶核は、1 つの態様において、0.01 乃至 25、あるいは 0.01 乃至 20、あるいは 0.1 乃至 10、あるいは 0.5 乃至 10、あるいは 0.5 乃至 5、あるいは他の態様において、0.1 乃至 5 の範囲内の量で存在する。

【0061】

幾つかの態様において、Y は Ge 及び Ge 以外の (前述の) Y と同じ Y である非ゲルマニウム 4 価元素を含む。Ge の供給源は酸化ゲルマニウム、硝酸ゲルマニウム、及び他のゲ

ルマニウム塩を含む。この水熱反応のための反応混合物は酸化物のモル比において、以下の表10に示す範囲内の組成を有する。

【表10】

反応物	有用な範囲	好適な範囲
$(\text{GeO}_2 + \text{YO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$	10 - 無限大	15-600
$\text{H}_2\text{O} / \text{YO}_2$	1 to 10000	1-35
$\text{OH} / \text{YO}_2$ *	0.001-2	0.001-2
$\text{M} / \text{YO}_2$	0.0-2	0.0-1
$\text{R} / \text{YO}_2$	0.001-2	0.01-0.5
核**	0-25 wt%	1-5 wt%
R	Me <sub>6</sub> -ダイクオット-5OH及び又はMe <sub>6</sub> -ダイクオット-6OH	Me <sub>6</sub> -ダイクオット-5OH

10

\* OH/YO<sub>2</sub> は3価元素の供給源で補正している。

\*\* OH/YO<sub>2</sub> は3価元素の供給源で補正していない。

\*\*\* 核の重量パーセント (wt%) は、図形四面体要素の酸化物に基づいている。

20

【0062】

これらの態様において、水熱反応のための反応混合物が表10に示すような組成を有する場合、 $(\text{GeO}_2 + \text{YO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$  の範囲は約10乃至無限大、又は約15乃至600である。表10に示す態様について、10、12、15、20、22、25、及び30を下限値とする $(\text{GeO}_2 + \text{YO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$  モル比が有用である。表10に示す態様について、無限大、5000、1000、600、500、及び400を $(\text{GeO}_2 + \text{YO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$  モル比の上限値とするのが有用である。 $(\text{GeO}_2 + \text{YO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$  モル比は下限値が上限値以下である限り、結晶核の重量%は前述の任意の下限値と任意の上限値を組み合わせた範囲内の量で存在することができる。 $(\text{GeO}_2 + \text{YO}_2) / \text{X}_2\text{O}_3$  モル比は1つの態様において10乃至無限大、あるいは15乃至600、あるいは10乃至500、あるいは10乃至600、あるいは15乃至500、及び他の態様において15乃至300の範囲の量で存在する。

30

【0063】

最終生成物中に必要とされる各種元素の供給源は市場で入手できるもの、文献に記載のもでよく、合成混合物の調製法により得られるものでよい。

【0064】

Yは、シリコン及び/又はゲルマニウム等の周期表の4乃至14族から選択される4価元素であり、シリコンが好ましい。本開示の幾つかの態様において、YO<sub>2</sub>の供給源は、固形YO<sub>2</sub>であり、本開示の結晶性生成物を得るためには、固形分約30重量%のYO<sub>2</sub>が好ましい。YO<sub>2</sub>がシリカの場合、例えば、Degussaが供給するAerosil又はUltrasilの商標のシリカ(約90重量%のシリカを含む、沈殿スプレードライ製法のシリカ)、Grace Davisonが供給するLudox又はHisilの商標の水性コロイド懸濁液状のシリカ(約85重量%のシリカ、約6重量%のH<sub>2</sub>O、及び約45重量%のH<sub>2</sub>O結合水和物を含み、約0.02ミクロンの粒子サイズである)等の、約30重量%の固形シリカを含むシリカ供給源を使用して、前述の反応混合物から結晶を形成することが好ましい。それゆえ、シリカ等のYO<sub>2</sub>の供給源は約30重量%の固形YO<sub>2</sub>、例えば、シリカを含む、シリコンの供給源はシリケート、例えば、アルカリ金属シリケート、又はテ

40

50

トラアルキルオルトシリケートでよい。

【0065】

本開示の追加的な態様において、 $Y O_2$  の供給源は4価元素 ( Y ) の酸を含む。 $Y O_2$  がシリカの場合、シリカの供給源はケイ酸でよい。

【0066】

Xはアルミニウム及び/又はホウ素、及び/又は鉄及び/又はガリウム等の周期表第3族乃至第13族から選択される3価元素であり、アルミニウムが好ましい。 $X_2 O_3$  (例えば、アルミニウム)の供給源は好ましくは硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、又は水酸化アルミナである、他のアルミニウム供給源の例としては、他の水溶性アルミニウム塩、アルミン酸ナトリウム、又はアルミニウムプロポキシド等のアルコキシド、又はチップ形状の金属アルミニウムがある。

10

【0067】

アルカリ又はアルカリ土類金属元素はリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、又はマグネシウムであることが有利である。アルカリ又はアルカリ土類金属元素の供給源は酸化金属、塩化金属、フッ化金属、硫化金属、硝化金属、又はアルミン酸金属であることが有利である。ナトリウムの供給源は水酸化ナトリウム、又アルミン酸ナトリウムであることが有利である。アルカリ金属はアンモニウムイオン又はその誘導体 (例えば、アルキルアンモニウムイオン) に置き換えてもよい。

【0068】

本開示で用いられるように、 $O H^- : Y O_2$  モル比 (3価元素の供給源で補正していない) は水熱反応のための反応混合物中の酸の補正をおこなっていない。これは水熱反応のための反応混合物に添加される水酸化物の総量を水熱反応のための反応混合物中に添加されるY元素の総モル数で割って計算することができる。水酸化物 ( $O H^-$ ) の供給源はアルカリ金属酸化物 (例えば、 $L i_2 O$ 、 $N a_2 O$ 、 $K_2 O$ 、 $R b_2 O$ 、 $C s_2 O$ 、 $F r_2 O$ 、又はこれらの任意の組合せ) ; アルカリ金属水酸化物 (例えば、 $L i O H$ 、 $N a O H$ 、 $K O H$ 、 $R b O H$ 、 $C s O H$ 、 $F r O H$ 、又はこれらの任意の組合せ) 、水酸化アンモニウム ; アルカリ金属酸化物 (例えば、 $B e O$ 、 $M g O$ 、 $C a O$ 、 $S r O$ 、 $B a O$ 、 $R a O$ 、又はこれらの任意の組合せ) ; アルカリ金属水酸化物 (例えば、 $B e (O H)_2$ 、 $M g (O H)_2$ 、 $C a (O H)_2$ 、 $S r (O H)_2$ 、 $B a (O H)_2$ 、 $R a (O H)_2$ 、又はこれらの任意の組合せ) ; 第3族乃至第17族から選択される任意元素の酸化物又は水酸化物、あるいはこれらの組合せ ; 並びに有機水酸化物 (例えば、水酸化アミン、合成に用いる有機テンプレート ( R ) の水酸化物) であることが有利である。

20

30

【0069】

本開示で用いる  $O H^- : Y O_2$  モル比 (3価元素の供給源に補正をおこなっている) は水熱反応のための反応混合物中の酸の補正を含む。補正後の  $O H^-$  のモル数は (3価元素の供給源が酸化物、水酸化物、又は金属以外の塩の形態で供給される場合) 水熱反応のための反応混合物に添加される総モル数から3価元素のモル数を3倍したものを引いて計算する。それゆえ、 $O H^- : Y O_2$  モル比 (3価元素の供給源に補正をおこなっている) は水熱反応のための反応混合物に添加されるYの総モル数で割った補正後の水酸化物の総モル数に基づいて計算される。

40

【0070】

指向剤Rは少なくとも1つのN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル-1, 5-ヘキサンジアミニウム (Me<sub>6</sub>-ダイクオット-6) 塩、又はN, N, N, N' N' N' -ヘキサメチル1, 5-ペンタエンジアミニウム (Me<sub>6</sub>-ダイクオット-5) 塩を含む。Me<sub>6</sub>-ダイクオット-5塩の例としては、水酸化物、塩化物、臭化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、又はこれらの任意の混合物を含む。Me<sub>6</sub>-ダイクオット-6の例としては、水酸化物、塩化物、臭化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、又はこれらの任意の混合物を含む。

【0071】

幾つかの態様において、指向剤Rは少なくとも1つのMe<sub>6</sub>-ダイクオット-5二臭化物

50

、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5二塩化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5ニフッ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5ニヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5ニ水酸化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5硫酸塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5ニ硝酸塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5水酸化臭化物塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5水酸化塩化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5水酸化フッ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5水酸化ヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5水酸化硝酸塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5フッ化臭化物塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5フッ化塩化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5フッ化ヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5フッ化硝化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5塩化臭化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5塩化ヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5塩化硝化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5ヨウ化臭化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-5臭化硝化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ニ臭化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ニ塩化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ニフッ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ニヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ニ水酸化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6硫酸塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ニ硝酸塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6水酸化臭化物塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6水酸化塩化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6水酸化フッ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6水酸化ヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6水酸化硝酸塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6フッ化臭化物塩、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6フッ化塩化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6フッ化ヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6フッ化硝化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6塩化臭化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6塩化ヨウ化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6塩化硝化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6ヨウ化臭化物、Me<sub>6</sub>-ダイオット-6臭化硝化物、及びこれらの混合物を含む。

10

20

#### 【0072】

結晶性モレキュラーシーブの合成の経費と合成物の品質に影響を与える因子は、(R:YO<sub>2</sub>モル比で表す)指向剤の量である。指向剤は多くの結晶性モレキュラーシーブの水熱反応のための反応混合物中で最も高価な試薬である。水熱反応のための反応混合物中の指向剤の量(低いR:YO<sub>2</sub>モル比)が低いほど、安価な最終生成物を製造することができる。

#### 【0073】

表6、7、8、及び10の記載の態様について、水熱反応のための反応混合物は任意で結晶核を含んでいてもよい。モレキュラーシーブの合成において結晶核が存在することは、粒子サイズの制御、有機テンプレートの省略、合成の促進、及び所望のフレームワークタイプの生成物の製造を改善することにおいて、しばしば有効な影響を与える。通常、結晶核は、同様の合成に用いられているものから提供される。一般的に、任意の形態の結晶性物質が新たな相の合成の促進に有用である。

30

#### 【0074】

本開示の幾つかの態様において、表6、7、8、9、及び任意で10の記載の態様について、M:YO<sub>2</sub>モル比の範囲は約0.001乃至約2.0である。全ての開示のプロセスについて、0.001、0.002、0.005、0.01、0.2、0.5、0.55、0.76、及び1のM:YO<sub>2</sub>モル比の下限値が有用である。全ての開示のプロセスについて、2、1.5、1.1、1、0.9、0.8、0.59、0.4、0.3、0.2、及び0.1のM:YO<sub>2</sub>モル比の上限値が有用である。このM:YO<sub>2</sub>モル比は前述の任意の下限値が任意の上限値以下である限り、これらの上下限値の間であればよい。このM:YO<sub>2</sub>モル比は、1つの態様において、0.001乃至0.59、あるいは0.01乃至0.5、あるいは0.74乃至2、あるいは0.8乃至1、あるいは0.001乃至2、あるいは他の態様において0.01乃至1の範囲の量で存在する。

40

#### 【0075】

本開示の幾つかの態様において、表6、7、8、及び10の記載の態様について、H<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub>モル比の範囲は約1乃至約10,000である。全ての開示のプロセスについて、1、2、5、10、12、15、20、22、25、30、50、100、200、500、1000、2000、及び5000がH<sub>2</sub>O:YO<sub>2</sub>モル比の下限値として有用である。全ての開示のプロセスについて、2、5、10、15、20、25、30、35、

50

50、100、200、500、1000、2000、5000、及び10000が $H_2O : YO_2$ モル比の上限値として有用である。この $H_2O : YO_2$ モル比は前述の任意の下限値が任意の上限値以下である限り、これらの上下限値の間であればよい。この $H_2O : YO_2$ モル比は、1つの態様において、1乃至35、あるいは5乃至35、あるいは1乃至10000、あるいは1乃至5000、あるいは他の態様において10乃至100の範囲の量で存在する。

【0076】

本開示の幾つかの態様において、表8、9、及び10の開示の態様について、 $OH^- : YO_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている又は行っていない）は、約0.001乃至約2.0である。開示の全てのプロセスについて、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.2、0.5、0.55、0.74及び1の $OH^- : YO_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている又は行っていない）が下限値として有用である。開示の全てのプロセスについて、2、1.5、1.2、1.1、1、0.9、0.8、0.4、0.3、0.2、及び0.1の $OH^- : YO_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている又は行っていない）が上限値として有用である。 $OH^- : YO_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている又は行っていない）は、下限値が上限値以下である限り、前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $OH^- : YO_2$ モル比（3価元素の供給源の補正を行っている又は行っていない）は、1つの態様において、0.001乃至0.59、あるいは0.01又は0.5、あるいは0.74乃至2、あるいは0.8乃至1、あるいは0.001乃至2、あるいは他の態様において0.01乃至1の範囲の量で存在する。

【0077】

本開示の幾つかの態様において、 $R : YO_2$ モル比は約0.001乃至約2.0である。開示の全てのプロセスについて、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、及び1の $R : YO_2$ モル比の下限値が有用である。開示の全てのプロセスについて、0.1、0.2、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1及び2が $R : YO_2$ モル比の上限値として有用である。 $R : YO_2$ モル比は、下限値が上限値以下である限り、前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。この $R : YO_2$ モル比は、1つの態様において、0.001乃至2、あるいは0.01乃至1、あるいは0.1乃至2、あるいは0.1乃至1、あるいは0.1乃至0.5、あるいは他の態様において0.01乃至0.35の範囲の量で存在する。

【0078】

本開示の幾つかの態様において、 $YO_2 / X_2O_3$ モル比は、本開示の全てのプロセスについて、10乃至無限大、又は15乃至600の範囲である。開示の全てのプロセスについて、10、12、15、20、22、25、及び30の $YO_2 / X_2O_3$ モル比が下限値として有用である。開示の全てのプロセスについて、5000、1000、600、500、400、300、200、100、90、80、70、60、50、55、40、及び30が $YO_2 / X_2O_3$ モル比の上限値として有用である。 $YO_2 / X_2O_3$ モル比は、下限値が上限値以下である限り、前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。 $YO_2 / X_2O_3$ モル比は、1つの態様において、0.001乃至2、あるいは0.01乃至1、あるいは0.1乃至2、あるいは10乃至無限大、あるいは15乃至600、あるいは10乃至5000、あるいは10乃至600、あるいは15乃至500、あるいは他の態様において15乃至55の範囲の量で存在する。

【0079】

本開示の幾つかの態様において、表6、7、8、及び10に記載の態様について、モレキュラーシーブの合成は、水熱反応のための反応混合物の4価元素酸化物（例えば、シリカ）の総重量に基づいて0乃至約25重量%、好ましくは約1乃至5重量%の結晶核の存在により促進される。開示された全てのプロセスについて、水熱反応のための反応混合物中の4価元素の酸化物の総重量に基づき、0.001、0.002、0.005、0.01

10

20

30

40

50

、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、及び15重量%が結晶核の下限値として有用である。開示された全てのプロセスについて、水熱反応のための反応混合物中の4価元素の酸化物の総重量に基づき、1、2、5、10、15、20、及び25重量%が結晶核の上限値として有用である。結晶核は、下限値が上限値以下である限り、前述の任意の下限値及び任意の上限値の間であればよい。結晶核は、水熱反応のための反応混合物の4価元素酸化物の重量に基づき、1つの態様において、0.001乃至25重量%、あるいは0.01乃至20重量%、あるいは0.1乃至10重量%、あるいは0.5乃至10重量%、あるいは他の態様において0.1乃至5重量%の範囲で存在する。

#### 【0080】

水熱反応のための反応混合物の結晶化が完了した後、水熱反応のための反応混合物中から、特にそれらの溶液中から、結晶性の生成物を回収する。そのような回収は結晶のろ過工程、及びこれらの結晶を水で洗浄する工程を含む。しかしながら、結晶から水熱反応のための反応混合物中の望ましくない残渣を除去するために、可能であれば酸素の存在下で、結晶を高温（例えば、500）でか焼することが必要な場合もある。そのような焼却処理は、結晶から水を取り除くだけでなく、有機指向剤の残渣を分解及び/又は酸化して、結晶の中のイオン交換部位となりうる細孔を形成することに役立つ。

#### 【0081】

水熱反応のための反応混合物は1つ以上の供給源から提供することが可能である。この水熱反応のための反応混合物はバッチ毎に又は連続的に調製することができる。本開示の結晶性モレキュラーシーブの結晶サイズ及び結晶化時間は水熱反応のための反応混合物の性質及び結晶化条件に伴い変化する。

#### 【0082】

上で議論したようなモル範囲内の組成を有する合成混合物は、攪拌、添加、反応又はそのような混合物を提供する任意の手段を用いて得た生成物であり、この生成物が前述のようなモル範囲の組成を有することを意味する。そのような混合物を提供するための、攪拌、添加、反応又は任意の手段の生成物は、合成混合物を調製するときに、別個の成分を含んでいてもいなくてもよい。そのような混合物を提供するための、攪拌、添加、反応、又は任意の手段の生成物は、そのような混合物を提供するために、この合成混合物を攪拌、添加、反応、又は任意の手段で調製するときに、個別の成分の反応生成物を含んでいてもよい。

#### 結晶化条件

#### 【0083】

幾つかの態様において、水熱反応のための反応混合物のための反応混合物がGeも結晶核のいずれも含まない場合、本開示の結晶性モレキュラーシーブの結晶化は温度、結晶化時間、及び少なくとも1分当たり150回転（150RPM）数、好ましくは少なくとも200RPM、より好ましくは少なくとも250RPMの攪拌を含む結晶化条件の下で行われる。Ge及び核のいずれも含まない水熱反応のための反応混合物の幾つかの側面において、結晶化は例えば、攪拌又は反応管を水平軸に回転させること（タンブリング）のような任意のタイプの攪拌で行うことができる。攪拌しながら結晶化を行う場合、攪拌速度は150乃至約10000RPM、好ましくは200乃至約5000RPMである。Ge及び核のいずれも含まない水熱反応のための反応混合物の他の側面において、結晶化条件における攪拌速度の下限値として110、120、150、200、250、300、500、1000、500、及び400が有用であり、10000、5000、1000、500、及び400が上限値として有用である。結晶化条件の攪拌速度は、Ge及び核のいずれも含まない水熱反応のための反応混合物について、前述の下限値が上限値の以下である限り、任意の下限値と任意の上限値の間の範囲内であってよい。結晶化条件の攪拌速度は、1つの態様において、150乃至10000、あるいは200乃至5000、あるいは200乃至1000、あるいは240乃至500、あるいは250乃至1000、あるいは他の態様において150乃至500である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 4 】

幾つかの態様において、水熱反応のための反応混合物が G e 又は核を含む場合、本開示の結晶性モレキュラーシーブの結晶化は、温度、結晶化時間、及び任意で攪拌を含む結晶条件下で行うことができる。G e 又は核を含む水熱反応のための反応混合物の幾つかの側面において、結晶化は例えば、オートクレーブのような標の反応管において、静置又は攪拌をしながら行う。任意で、水熱反応は、攪拌又は反応管を水平軸に回転させること（タンブリング）のような任意のタイプの攪拌をしながら行うことができる。G e 又は核を含む水熱反応のための反応混合物を攪拌しながら結晶化を行う場合、攪拌の速度は 1 乃至 1 0 0 0 R P M、好ましくは 1 0 乃至約 4 0 0 R P M の範囲である。幾つかの態様において、結晶化条件は、本開示の全てのプロセスにおいて、1、1 1 0、2 0、5 0、1 0 0、2 0 0、及び 5 0 0 が攪拌速度の下限値として有用であり、1 0 0、2 0 0、5 0 0、及び 1 0 0 0 が攪拌速度の上限値として有用である。結晶化条件の攪拌速度は、G e 又は核を含む水熱反応のための反応混合物について、前述の下限値が上限値の以下である限り、任意の下限値と任意の上限値の間の範囲内であってよい。結晶化温度の攪拌速度は、1 つの態様において、1 乃至 5 0 0、あるいは 1 0 乃至 2 0 0、あるいは 5 0 乃至 5 0 0、あるいは 2 0 乃至 5 0 0、あるいは 5 0 乃至 1 0 0 0、あるいは他の態様において 1 0 乃至 5 0 0 である。

10

## 【 0 0 8 5 】

幾つかの態様において、結晶化条件は約 1 0 0 乃至約 2 5 0 の温度でこの温度において十分に結晶化をする時間（例えば、約 1 時間乃至約 4 0 0 時間）を含む。好ましくは、この結晶化条件は、約 1 4 0 乃至 1 8 0 の範囲の温度でこの温度で十分結晶化を行うことができる時間（例えば、1 乃至 2 0 0 時間）を含む。

20

## 【 0 0 8 6 】

本開示の幾つかの態様において、開示された全ての方法について、結晶化温度は、1 0 0、1 1 0、1 2 0、1 3 0、1 4 0、1 5 0、1 6 0、1 7 0、1 8 0、1 9 0、及び 2 0 0 の以下が下限値として有用であり、1 5 0、1 6 0、1 7 0、1 8 0、1 9 0、2 0 0、2 2 0、2 3 0、2 4 0、及び 2 5 0 が結晶化温度の上限値として有効である。結晶化条件の攪拌速度は、前述の下限値が上限値の以下である限り、任意の下限値と任意の上限値の間の範囲内であってよい。結晶化条件の温度は、1 つの態様において 1 0 0 乃至 2 5 0、あるいは 1 0 0 乃至 2 0 0、あるいは 1 4 0 乃至 2 0 0、あるいは 1 4 0 乃至 1 9 0、あるいは 1 4 0 乃至 1 8 0、あるいは他の態様において 1 5 0 乃至 1 8 0 の範囲である。

30

## 【 0 0 8 7 】

以後、結晶を液体から分離して回収する。この手順は、より高い温度で行う水熱反応の前に、室温（～ 2 5 ）、好ましくは緩やかに加熱した温度（1 2 0 未満）、のいずれかの温度で老化させる期間を含む。後者は温度を徐々に又は段階的に上昇させる期間を含む。

## 【 0 0 8 8 】

合成からのモレキュラーシーブ生成物は更にろ過され、水で洗浄され、及び/又は乾燥される、結晶化により形成された結晶性モレキュラーシーブを回収し、更なる処理、アンモニウム塩（例えば、水酸化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫化アンモニウム、リン酸アンモニウム、硼酸アンモニウム、又は任意のこれらの組合せ）を用いたイオン交換、2 0 0 以上、好ましくは少なくとも 3 0 0、より好ましくは少なくとも 4 0 0、最も好ましくは少なくとも 5 0 0 の温度において、酸化条件（例えば、空気、0 k P a - a 以上の酸素分圧を有する気体）下でのか焼のような処理を行う。

40

触媒及び吸着

## 【 0 0 8 9 】

モレキュラーシーブの生成、修飾、及び特徴づけの点について、モレキュラーシーブ及び/又はゼオライトの概要は、“M o l e c u l a r S i e v e s - P r i n c i p l e s o f S y n t h e s i s a n d I d e n t i f i c a t i o n ” ; ( R . S z

50

ostak, Blackie Academic & Professional, London, 1998, Second Edition)に記載されている。モレキュラーシーブに加えて、アモルファス物質、主にシリカ、アルミニウムシリケート、及び酸化アルミニウムが吸着体及び触媒担体として用いられている。スプレードライ、小球化、ペレット化、及び押出成形のような多くの長く知られている方法を用いて、例えば、触媒、吸着体、イオン交換に用いるための、微孔質物質及び他のタイプの細孔物質の、球状小球、押出物、ペレット、及びタブレット形成におけるマクロ構造を形成する。これらの技術の概要は“Catalyst Manufacture,” A. B. Stiles and T. A. Koch, Marcel Dekker, New York, 1995に記載されている。

10

## 【0090】

合成されたままの物質が本来有している金属カチオンは、本分野において既知の方法により、少なくとも部分的にイオン交換により他のカチオンに、置き換えられる。好適な置き換えるカチオンは金属イオン、水素イオン、水素前駆体、例えば、アンモニウム、イオン、及びこれらの混合物を含む。好ましくは、好適なカチオンは特定の炭化水素転換反応のために触媒活性を調節するものである。これらは、水素、貴金属物質、及び周期表の第1族乃至第17族金属、好ましくは第2乃至第12族金属を含む。

## 【0091】

本開示の結晶性モレキュラーシーブ、好ましくはMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブは、有機化合物転換工程において吸着体又は触媒として用いる場合、通常、少なくとも部分的に脱水される。このことは、30分乃至38時間の間、空気、又は窒素雰囲気下の大気圧、準大気圧、又は超大気圧中で、200乃至595の範囲の温度で加熱することにより行う。脱水の程度は、(水蒸気分圧が0.001kPa未満である)乾燥窒素流れ下で、595で48時間におけるモレキュラーシーブサンプルの総重量損失のパーセンテージにより測定される。脱水はシリカを真空条件下において、室温(~25)で行うこともできるが、充分脱水を行うためにはより長い時間を必要とする。

20

## 【0092】

特に、その金属、水素、及びアンモニウム形態における、本発明の結晶性モレキュラーシーブは、熱処理により他の形態に転換することが有利である。この熱処理は、少なくとも1及び通常1000時間を越えない、時間、少なくとも370の温度でこのような形態のものを加熱することにより、他の形態に転換することが有利である。この熱処理に準大気圧を用いることができるが、使用勝手の点において、大気圧が好ましい。この熱処理は約925までの温度で行うことができる。この熱処理生成物は特定の炭化水素転換反応の触媒に有用である。そのような反応の非限定的な例としては、米国特許第Nos 4,954,325; 4,973,784; 4,992,611; 4,956,514; 4,962,250; 4,982,033; 4,962,257; 4,962,256; 4,992,606; 4,954,663; 4,992,615; 4,983,276; 4,982,040; 4,962,239; 4,968,402; 5,000,839; 5,001,296; 4,986,894; 5,001,295; 5,001,283; 5,012,033; 5,019,670; 5,019,665; 5,019,664; 及び5,013,422に記載されているものを含む。それぞれに記載の触媒反応の説明を参照により本明細書に援用する。

30

40

## 【0093】

本開示の結晶性モレキュラーシーブは幅広い粒子サイズに成形することができる。一般的に、この粒子は、粉末、顆粒、又は押出し成形等の成形製品の形態である。押出し成形等により触媒を成形する場合、触媒は乾燥又は部分的な乾燥の前に押出し成形することができ、その後、押出し成形することもできる。

## 【0094】

本開示の結晶性モレキュラーシーブは、気相又は液体相において異なる吸着特性を有する混合物中の成分から少なくとも1つの成分を分離するような場合の吸着体として用いられ

50

る。それゆえ、少なくとも1つの成分を混合物と本開示の結晶性モレキュラーシーブに接触させ、本開示の結晶性モレキュラーシーブに対して異なる吸着性質を有する成分の混合物から、1つの成分を選択的に吸着して、部分的に又は実質的にほとんど全て、分離することができる。

【0095】

本開示の結晶性モレキュラーシーブは、分離工程及び炭化水素転換工程を含む幅広い範囲の工程における触媒として有用である。本開示のモレキュラーシーブのみを用いて又は他の触媒を含む1つ以上の他の触媒活性を有する基質と本開示の結晶性モレキュラーシーブとを組み合わせ、効果的に促進される炭化水素転換工程の特定の例としては以下のものを含む：

(i) 長鎖オレフィン、例えば、C14オレフィンを用いて芳香族炭化水素、例えば、ベンゼンを、アルキル化して、長鎖アルキル芳香族を提供する工程。反応条件は、約340乃至約500の温度、約101乃至約20200 kPa - a (絶対圧力)の圧力、約2 hr<sup>-1</sup>乃至約2000 hr<sup>-1</sup>の重量空間速度、及び約1/1乃至約20/1の芳香族炭化水素/オレフィンモル比の反応条件を別個に、又は組み合わせ用いる。この長鎖アルキル芳香族は後にスルホン化して合成洗剤を提供することができる；

(ii) 芳香族炭化水素を気相オレフィンでアルキル化して短鎖アルキル芳香族化合物を提供する工程、例えば、プロピレンでベンゼンをアルキル化してクメンを生成する工程。この工程は、約10乃至約250の温度、約101乃至約3030 kPa - aの圧力、及び5 hr<sup>-1</sup>乃至約50 hr<sup>-1</sup>の重量空間速度 (WHSV) の反応条件を別個に、又は組み合わせ条件で行う。

(iii) 大部分がベンゼンとトルエンからなる改質ガソリン (reformate) をC5オレフィンを含む燃料ガスを用いてアルキル化し、特に、モノ-及びジ-アルキレートを提供する工程。この工程は、約315乃至約455の温度、約3000乃至約6000 kPa - aの圧力、約0.4 hr<sup>-1</sup>乃至約0.8 hr<sup>-1</sup>のオレフィンのWHSV、約1 hr<sup>-1</sup>乃至約2 hr<sup>-1</sup>の改質ガソリンのWHSV、及び容量比で約1.5乃至2.5の燃料ガス流れの反応条件を別個に又は組み合わせ条件で行われる。

(iv) ベンゼン、トルエン、キシレン、及びナフタレン等の芳香族炭化水素を長鎖オレフィン、例えば、C14オレフィンでアルキル化して、アルキル化芳香族潤滑油ベースストックを提供する工程。この工程は、約160乃至約260の温度、及び約2600乃至3500 kPa - aの圧力を別個に、又は組み合わせ条件で行われる。

(v) フェノールをオレフィン、又はこれに等しいアルコールでアルキル化して、長鎖アルキルフェノールを提供する工程。この工程は、約200乃至約250の温度、約1500乃至2300 kPa - aの圧力、約2 hr<sup>-1</sup>乃至約10 hr<sup>-1</sup>の合計WHSVの反応条件を別個に、又は組み合わせ条件において行われる。

(vi) 形質パラフィンをオレフィン及び芳香族化合物に転換する工程。この工程は約425乃至約760の温度、及び約170乃至約15000 kPa - aの圧力を別個に又は組み合わせ用いる反応条件で行われる。

(vii) 形質オレフィンをガソリンに転換する工程。この工程は、約175乃至約375の温度、及び約800乃至約15000 kPa - aの圧力を別個に、又は組み合わせ用いる反応条件で行われる。

(viii) 初留点が約260の改良炭化水素流れを改良された蒸留物及びガソリンの沸点範囲を有する生成物に2段階で水素化分解する工程。第一の工程において本開示のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブを第8族乃至第10族金属と組み合わせたものを触媒としてもちいる。第二工程において、ゼオライトベータを第8族乃至第10族金属と組み合わせたものを触媒として用いる。この工程は、約340乃至約455の温度、約3000乃至約18000 kPa - aの圧力、リットル比で約176乃至約1760の炭化水素循環、及び約0.1乃至10 hr<sup>-1</sup>の液体空間速度 (LHSV) を別個に又は組み合わせ条件で行う。

(ix) 本開示のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブと水素化成分とを触媒と

10

20

30

40

50

して、又はこの触媒とゼオライトベータとの混合物を用いた、水素化分解/脱ロウの組合せ工程。この工程は、約350乃至約400の温度、約10000乃至約11000 kPa-aの圧力、約0.4乃至約0.6のLHSV、及び約528乃至880リットル/リットルの水素循環を別個に又は組み合わせた反応条件下で行われる。

(x) アルコールとオレフィンを反応させてエーテルの混合物を提供する工程、例えば、メタノールをイソブテン及び/又はイソペンテンと反応させてメチル-t-ブチルエーテル及び/又はt-アミルメチルエーテル(TAM)を提供する工程。この転換条件は約20乃至約200の温度、200乃至約20000 kPa-aの圧力、約0.1 hr<sup>-1</sup>乃至約200 hr<sup>-1</sup>のWHSV(ゼオライトのグラム数1時間当たりのオレフィンのグラム数)、及び約0.1/1乃至約5/1のアルコール/オレフィン原料流れのモル比を別個に、又は任意に組み合わせた転換条件下で行われる。

10

(xi) C<sub>9</sub>+芳香族化合物を共原料として用いたトルエンの不均化反応。この反応は約315乃至約595の温度、約101乃至約7200 kPa-aの圧力、約0(水を添加しない)な約10の水素/炭化水素モル比、及び/又は約0.1 hr<sup>-1</sup>乃至約30 hr<sup>-1</sup>のWHSVを別個に、又は任意に組み合わせた反応条件下で行われる。

(xii) 医薬品的に活性な化合物である、2-(4-イソブチルフェニル)プロピオン酸、すなわちイブプロフェンの調製。このカルボン酸はイソブチルベンゼンをプロピレン酸化物と反応させて、中間体、2-4(イソブチルフェニル)プロパノールを生成し、続いて、このアルコールを酸化して生成する。

(xiii) ドイツ特許(DE) No. 3, 625, 693に記載のような、アミンを繊維反応成分と反応させて、実質的に塩を含まない反応性染料含有溶液の調製する場合の酸結合物質としての使用。

20

(xiv) 2, 6-トルエンジイソシアネート(2, 6-TDI)を異性体から分離するための吸着体としての使用。参照により本明細書に援用される米国特許No. 4, 721, 807に記載のように、TDIが2, 6-TDIと2, 4-TDIとの混合原料である場合に、この混合原料を予めKイオンでイオン交換してある本発明のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブと接触させ、トルエンを含む脱着体の脱着により、2, 6-TDIを回収する。

(xv) 2, 4-トルエンジイソシアネート(2, 6-TDI)を異性体から分離するための吸着体としての使用。参照により本明細書に援用される米国特許No. 4, 721, 806に記載のように、TDIが2, 4-TDIと2, 6-TDIとの混合原料である場合に、この混合原料を予めNa、Ca、Li及び/又はMgでカチオン交換してある本発明のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブと接触させ、次いで、トルエンを含む脱着体により脱着して、2, 4-TDIを回収する。

30

(xvi) メタノールからガソリンへの触媒転換により得られた90乃至200のボトムフラクションのジュレン含量を減らすための工程での使用。この工程は水素化金属と本発明のMCM-22ファミリーのモレキュラーシーブとを含む触媒上で、ジュレン含有ボトムフラクションと水素を接触されることを含む。この工程は約230乃至約425の温度、及び約457乃至約22000 kPa-aの圧力を別個に又は組み合わせた条件下で行われる。

40

(xvii) フェノール及びケトンの共生成における使用。ベンゼンのアルキル化の後に、アルキルベンゼンヒドロペルオキシドが形成され、このアルキルベンゼンヒドロペルオキシドをフェノール及び/又はケトンに分解する。例えば、ベンゼン及びプロピレンをフェノール及び/又はアセトンに分解する。例えば、PCT/EP2005/008557に記載のように、ベンゼンとC<sub>4</sub>オレフィンをフェノールとメチルエチルケトンに分解する。続いて、PCT/EP2005/008554に記載のように、フェノールとアセトンをビスフェノールAに転換、PCT/EP2005/008551に記載のようにベンゼンをフェノールとシクロヘキサノエン、又はベンゼンとエチレンをフェノール及び/又はメチルエチルケトンに転換することができる。

(xviii) 選択的にモノアルキルベンゼンが必要とされるベンゼンのアルキル化反応

50

工程における使用。例えば、PCT/EP2005/008557に記載のようにベンゼン及び直鎖ブテンを多く含むC4オレフィンから選択的にsec-ブチルベンゼンを生成する工程。この転換は本発明の触媒を用いて、約60乃至約260の、又は約100乃至200温度、7000kPa-a以下の圧力、及び約0.1乃至50hr<sup>-1</sup>のC4アルキル化剤に基づく重量空間速度(WHSV)の条件下でベンゼン及び/又はC4オレフィン流れを一緒に供給して行われる。

(xix)例えば、ポリアルキルベンゼンのトランスアルキル化のようなトランスアルキル化工程。

#### 【0096】

多くの触媒のケースにおいて、有機転換工程に用いる温度及び他の条件に耐性のある新たな結晶を他の物質で導入することが望ましい。そのような物質は、クレイ、シリカ、及び/又はアルミナのような金属酸化物の他に、活性及び不活性物質、並びに、合成又は天然ゼオライトを含む。前者は、自然発生のもので、又はシリカ及び金属酸化物の混合物を含むゼラチン状の沈殿物又はゲルの形態のいずれかであり、新しい結晶と組み合わせると、新しい結晶の合成の間に活性な物質を使用すると、特定の有機転換工程において、転換及び/又は触媒の選択性を変える傾向がある。不活性物質は所与の工程において、転換の量を制御するための希釈剤として提供することが好ましい。このような不活性物質を用いることで、反応速度を制御するための他の手段を用いずとも、経済的且つ規則的に生成物を得ることができる。これらの物質を天然クレイ(例えば、ベントナイト及びカオリン)に取り込んで、商業的操業条件下における触媒の衝突強度を改良することができる。これらの物質(即ち、クレイ、酸化物等)は、触媒のバインダーとして作用する。商業的使用において、触媒が粉末状物質に粉碎されないようにすることが好ましいので、優れた衝突強度を有する触媒を提供することが好ましい。これらのクレイバインダーは触媒の衝突強度を改善する目的のみで通常用いられているものである。

#### 【0097】

新たな結晶に取り込むことができる自然発生クレイはモンモリロナイト及びカオリンのファミリーを含む。これらは、サブベントナイト、及びディクシー(Dixie)、マクニー(McNanee)、ジョージア(Georgia)、及びフロリダ(Florida)クレイとして知られているカオリン類、及び主成分がハロイサイト(halloysite)、カオリナイト(kaolinite)、ディサイト(dicite)、マルサイト(marcite)、又はアノクサイト(anauxite)である他のものを含む。そのようなクレイは、採掘されたままの状態、あるいは焼、酸処理、又は化学修飾を行った状態で用いることができる。本発明の結晶に取り込むことが有利なバインダーは無機酸化物、特にアルミナを含む。

#### 【0098】

前述の物質に加えて、新しい結晶は、シリカ-アルミナ-ソリア(thoria)、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-ジルコニア等の3成分物質の他に、シリカ-ルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-ソリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア等の細孔性基質を組み合わせることができる。

#### 【0099】

細かく分割した結晶性モレキュラーシープ及び無機酸化基質の相対的な割合は幅広く変動し、結晶含量は重量により約1乃至約99パーセントの範囲であり、より一般的には特に生成物がビーズ形状である場合は、組成物の約20乃至約80重量%である。

#### 【0100】

以下の実施例は本発明の態様を反映するものであり、本発明の範囲を限定するために用いるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0101】

実施例1、1A(比較例)及び2

10

20

30

40

50

複数の水熱反応のための反応混合物を、水、Me6-ダイクオット-5 (“R”)ジプロミド(SACHEM, Inc.)、シリカ(Untrasil(商標), Degussa Group.)、硫酸アルミニウム溶液(8.1wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、50重量%水酸化ナトリウム溶液から調製した。各混合物のモル組成を表11に示す。

【表11】

	実施例 1	実施例 1A	実施例 2
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.6	23.6	25.5
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	21	21	20
OH/SiO <sub>2</sub> *	0.22	0.26	0.24
OH/SiO <sub>2</sub> **	0.47	0.51	0.48
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	0.47	0.51	0.48
R/SiO <sub>2</sub>	0.15	0.15	0.14
温度 (°C)	170	170	170
攪拌速度 (RPM)	250	100	250
核 (wt%)	0	0	0
時間 (hr)	80, 92	72	80
XRDの結果	本発明(80hrs)(図1参照) 本発明及び<5%EUO ゼオライト(92 hrs) (図1B参照)	EMM-10-P 及び <5% 方沸石 (図2参照)	本発明 (図4参照)
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	21	19.5	21
BET 面積 (m <sup>2</sup> /g)	522 (87 外部 )		506 (109 外部 )
ヘキサクラッキング (ALPHA)	260		
モルフォロジー		0.1ミクロン未満の 厚さの連晶板状結晶 が凝集した 5-20 ミクロンの小球 (円形、楕円形) (図3参照)	0.1ミクロン未満の 厚さの連晶板状結晶 が凝集した 5-20 ミクロンの小球 (円形、楕円形) (図5参照)
結晶サイズ (SEM)	NA	5-20	5-20 ミクロン
厚さ (SEM)	NA	0.1ミクロン未満 (図3参照)	0.1ミクロン未満 (図5参照)

\* The OH / SiO<sub>2</sub> は、3価元素の供給源を補正しないで計算した。

\*\* The OH / SiO<sub>2</sub> は、3価元素の供給源を補正しないで計算した。

## 【0102】

上の実施例の混合物をペアオートクレーブ内で、攪拌しながら、170 の温度で結晶化した。結晶化の後、これらの水熱反応のための反応混合物をろ過し、水で洗浄し、120 で風乾した。

## 【0103】

実施例1の80時間におけるXRD(図1a)は以下の特徴を示す：

- (1) 12.33 ± 0.23 オングストロームの格子面最大間隔
- (2) 14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔、及び
- (3) 8.8 乃至 11.1 オングストロームの間の区別できない格子面最大間隔(14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔のピーク強度は 12.33 ± 0.23 オングストロームにおけるピーク強度の 90% 未満である。

## 【0104】

実施例1の80時間におけるXRD(図1a)は表11に記載のように、MCM-22モレキュラーシーブの通常の特徴である以下のピークも示した。

## 【表12】

格子面間隔 (Å)	相対強度 $I/I_0 \times 100$
4.41 ± 0.1	W-M, ブロード
3.96 ± 0.08	W-VS, ブロード
3.57 ± 0.06	W-M
3.43 ± 0.06	M-VS

10

## 【0105】

実施例1の92時間におけるXRD(図1b)は5%未満のEUOゼオライトと共に、図1aと同じ特徴を示した。実施例2のXRD(図5)は5%未満の方沸石と一緒に図1と同じ特徴を示した。

## 【0106】

実施例1AのXRDはEMM-10-Pと同じ特徴を示した。

実施例3(実施例4に用いる核)

20

## 【0107】

反応混合物を以下の手順で調製した。反応器に376.2gの水と75.9gの $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Riedel-deHean)を入れた。この溶液に62.1gの50重量%のNaOHを添加した。該NaOHはBakerから供給されているものである。その後、91.1gのUntrasil VN 35P(Untrasil Corporation)を添加し、溶液に混合し、次いで、145.8gのペンタメソニウムジブロミドの50重量%溶液(SACHEM Inc.)を添加した。この混合物を均一になるまで混合した。この反応混合物のモル組成は以下のようである：

$0.275 Na_2O / 0.033 Al_2O_3 / SiO_2 / 0.15 R / H_2O$

## 【0108】

30

反応物を冷却し、攪拌し、25 / 1時間の速度で170 になるまで加熱した。攪拌しながら加熱を72時間続けた。室温に冷却した後、遠心分離と水を用いた3回の洗浄により、母液から結晶を回収した。洗浄した結晶を120 で一晩乾燥した。開始合成混合物の総量に対する結晶の生産性は8.8重量%であった。この結晶のVRD及びSEMを添付の図(図6及び7)に示す。

【表 13】

実施例 3	
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33
H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	22
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.35
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub> **	0.55
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.55
R/SiO <sub>2</sub>	0.15
温度 (°C)	170
攪拌速度 (RPM)	100
核 (wt%)	none
結晶化時間 (hr)	72
XRD パターン	図6参照
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	n.a.
BET 面積 (m <sup>2</sup> /g)	n.a.
ヘキサクラッキング (ALPHA)	n.a.
モルフォロジー (SEM)	フレーク (図7参照)
結晶サイズ (SEM)	最大直径が 2 μm 未満であると評価された (図7参照)
厚さ (SEM)	~100 nm (図7参照)

\* The OH<sup>-</sup> / SiO<sub>2</sub> は、3価元素の供給源を補正しないで計算した。

\*\* The OH<sup>-</sup> / SiO<sub>2</sub> は、3価元素の供給源を補正しないで計算した。

## 【0109】

実施例3のXRD (図6) は図1と同様に以下の特徴を示した：

- (1) 12.33 ± 0.23 オングストロームの格子面最大間隔
- (2) 14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔、及び
- (3) 8.8 乃至 11.1 オングストロームの間の区別できない格子面最大間隔 (14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔のピーク強度は 12.33 ± 0.23 オングストロームにおけるピーク強度の 90% 未満である。

## 【0110】

実施例3のXRD (図6) は表10に示すようなMCM-22モレキュラーシーブの一般的な特徴であるピークも示した。

## 実施例4

## 【0111】

反応混合物を以下の手順で調製した。テフロン (登録商標) 反応器ライナーに、アルミン酸ナトリウムの水溶液 (10重量%のNaOH及び7.8重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。NaOHはBakerより供給され、水酸化アルミニウムはAlcoaから供給されている) を入れた。この溶液に40重量%の水酸化ナトリウム溶液 (BakerからのNaOH) を添加した。攪拌の間、Untrasil VN 35P (Untrasil Corporation) を添加し、溶液を混合した。その後、50重量%のペンタメトニウムジブロミド溶液 (SACHEM Inc.) を添加した。混合物が均一になった後、実施例3で調製した結晶を合成混合物の総重量に基づいて0.5重量%の結晶濃度になるよう

に添加した。この混合物に用いた成分の量は以下のような反応混合物のモル組成を有する：

0.23 Na<sub>2</sub>O / 0.04 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / 0.15 R / 18 H<sub>2</sub>O

【0112】

このライナーを攪拌反応器の中におき、この反応器を閉じ、25 / 1時間の速度で170まで加熱した。遠心分離により母液より結晶を回収し、水で4回洗浄した。洗浄した結晶を120で一晚乾燥した。結晶の生産性は開始合成混合物の総量に対して13.9%であった。XRD及びESMを添付の図(図8及び9)に示す。

【表14】

実施例 4	
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	18
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub> *	0.76
Na <sup>+</sup> / SiO <sub>2</sub>	0.46
R/SiO <sub>2</sub>	0.15
温度 (°C)	170
攪拌速度 (RPM)	60
核 (wt%)	0.5
結晶化時間 (hr)	60
XRD パターン	図8参照
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	n.a.
BET面積(m <sup>2</sup> /g)	n.a.
ヘキサングラッキング(ALPHA)	n.a.
モルフォロジー (SEM)	フレーク (図9参照)
結晶サイズ (SEM)	最大直径が2 μm未満であると評価された (図9参照)
厚さ (SEM)	~100 nm (図9参照)

\* OH<sup>-</sup> / SiO<sub>2</sub> は 3価元素の供給源を補正して計算した。

アルミニウムは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として供給した。

【0113】

実施例3のXRD(図8)は図1に示す以下の特徴を示した：

(1) 12.33 ± 0.23 オングストロームの格子面最大間隔

(2) 14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔、及び

(3) 8.8 乃至 11.1 オングストロームの間の区別できない格子面最大間隔(14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔のピーク強度は 12.33 ±

10

20

30

40

50

0.23 オングストロームにおけるピーク強度の90%未満である。

【0114】

実施例4のXRD(図8)も表10に示すようなMCM-22モレキュラーシーブの一般的な特徴であるピークを示した。

実施例5

【0115】

反応混合物を以下の手順で調製した。ステンレススチールのオートクレーブに水酸化ヘキサメトニウム[R]の溶液(SACHM, Inc.)に基づく22%水の28.7gを添加した。この溶液を攪拌する間、1.8gの酸化ゲルマニウム(99.99重量%、Aldrich)を添加し、この混合物を均一にし、18.5gのテトラエチルシリケート(8重量%、アルドリッチ)を添加した。この混合物に1.1gのアルミノイソプロポキシド(98重量%、Aldrich)を添加した。攪拌しながら均一になった混合物を60に加熱した。1時間加熱した後、攪拌を停止し、更に加熱を1.5時間続けた。室温に冷却した後、9.5gの開始混合物を反応の間、真空乾燥した。加熱前の合成混合物の全体のモル組成は以下のように表すことができる：

0.2GeO<sub>2</sub> / 0.03Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / 0.3R / 4EtOH / 0.045iPA / 14H<sub>2</sub>O

【0116】

前処理の後、オートクレーブを閉じて、攪拌をせずに、20 / 1時間の速度で190まで加熱した。加熱を静的条件下で144時間続けた。室温に冷却した後、この結晶を遠心分離で母液から回収し、150mlの水で4回洗浄した。洗浄した結晶を120で一晩乾燥した。開始合成混合物の総量に対する結晶の生産性は14重量%であった。XRD及びSEMを添付の図(図10及び11)に示す。

10

20

【表 15】

	実施例 5
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33
(GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> ) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	14
H <sub>2</sub> O / (GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> )	11.7
OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0.3
OH <sup>-</sup> / (GeO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> ) <sup>*</sup>	0.25
R / SiO <sub>2</sub>	0.3
温度 (°C)	190
攪拌スピード (RPM)	0
核 (wt%)	無
結晶化時間 (hr)	144
XRD	図 10
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	n.a.
BET 面積(m <sup>2</sup> /g)	n.a.
ヘキサクラッキング (ALPHA)	n.a.
モルフォロジー	フレーク (図11参照)
結晶サイズ (SEM)	最大直径が2 μm未満であると評価された (図11参照)
厚さ (SEM)	~100 nm (図11参照)

\* The OH<sup>-</sup> / SiO<sub>2</sub> 及び OH<sup>-</sup> / (GeO<sub>2</sub>+ SiO<sub>2</sub>) は、アルミニウムをアルミニウムイソプロポキミドとして供給しているため、3価元素で補正をしていない。

## 【0117】

実施例5のXRD(図10)は図1のように以下の特徴を示す：

- (1) 12.33 ± 0.23 オングストロームの格子面最大間隔
- (2) 14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔、及び
- (3) 8.8 乃至 11.1 オングストロームの間の区別できない格子面最大間隔 (14.17 及び 12.57 オングストロームの間の格子面最大間隔のピーク強度は 12.33 ± 0.23 オングストロームにおけるピーク強度の 90% 未満である。

## 【0118】

実施例5のXRD(図10)も表10に示すようなMCM-22モレキュラーシーブの一般的な特徴であるピークを示した。

## 【0119】

本明細書に援用する全ての特許及び特許出願、(ASTM法等の)試験手順、及び他の刊行物は本発明の開示に矛盾せず、且つ法制度が許容する場合には、参照により本明細書に援用される。

## 【0120】

本明細書において複数の下限値及び複数の上限値が列挙されている場合、任意の下限値及び任意の上限値の組合せからなる範囲も意図するものである。

## 【0121】

本明細書において用いる専門用語は本分野において通常用いられている意味と同様の意味

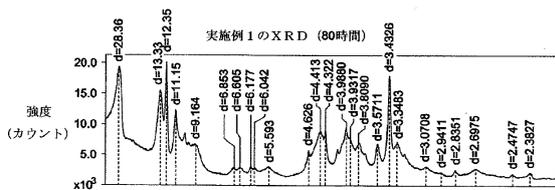
に用いる。特に Handbook of Petroleum Refining Processes, Third Edition, Robert A. Meyers, Editor, McGraw-Hill (2004)を参照のこと。更に、本明細書に援用する全ての特許及び特許出願、(ASTM法等の)試験手順、及び他の刊行物は本発明の開示に矛盾せず、且つ法制度が許容する場合に限り、参照により本明細書に援用される。本明細書において複数の下限値及び複数の上限値が列挙されている場合、任意の下限値及び任意の上限値の組合せからなる範囲も意図するものである。

【0122】

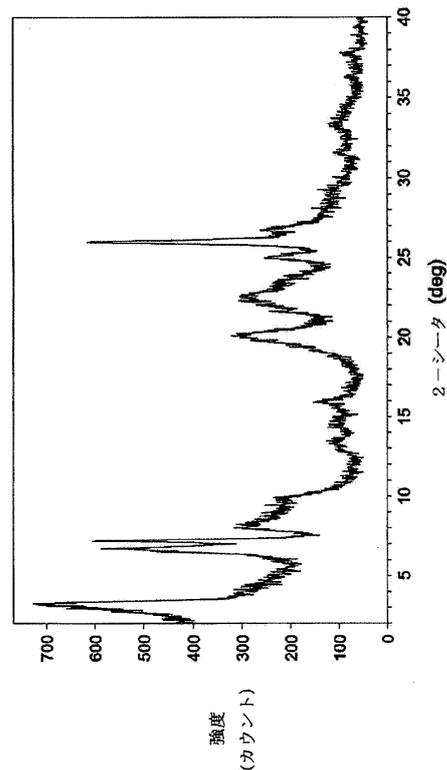
本発明の例示的な態様を説明してきたが、本発明の精神と範囲を逸脱しないで行う各種変更が当業者には明らかであり、そのような変更は当業者が容易に行うことができることは理解されるであろう。従って、添付の特許請求の範囲は、本明細書に記載の説明及び定義に限定することは意図せず、むしろ、特許請求の範囲は、本発明の属する分野における当業者により均等であるとして取り扱う全ての技術的事項を含む、本発明の特許可能な新規な技術的事項の全てを包含する。

10

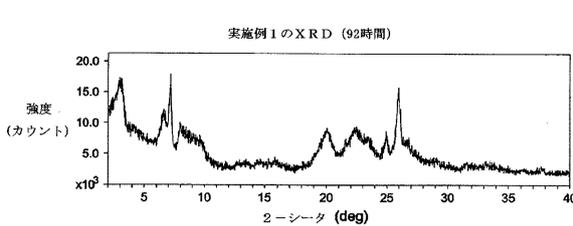
【図1a】



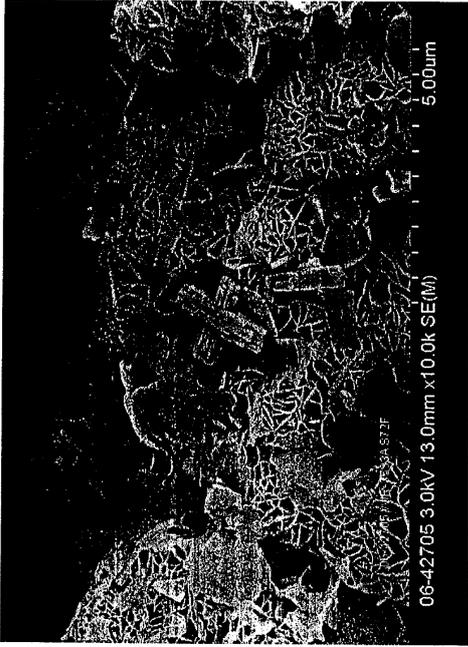
【図2】



【図1b】

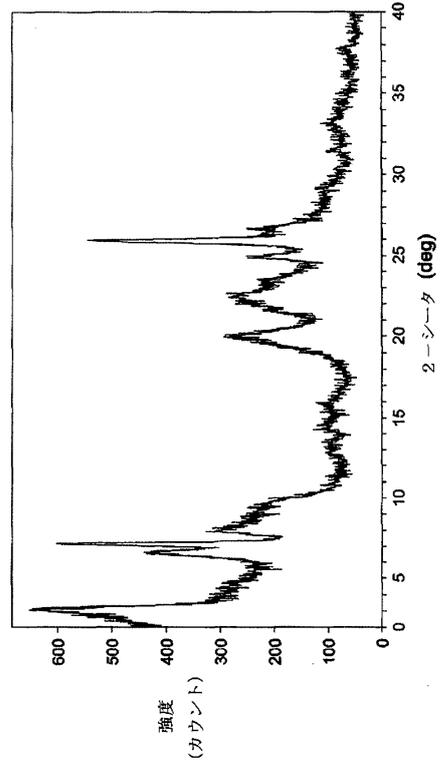


【 図 3 】



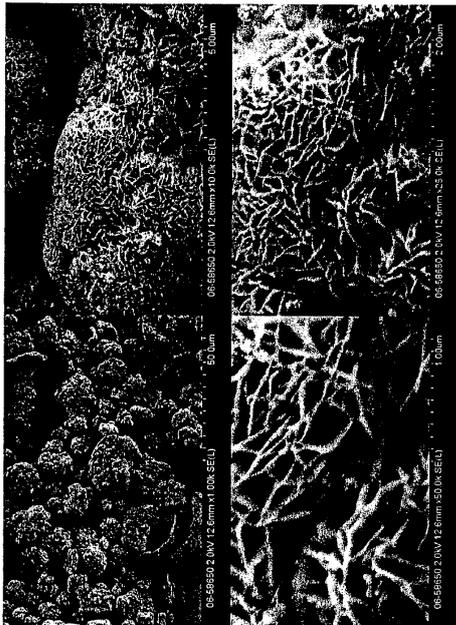
実施例 1A の SEM

【 図 4 】



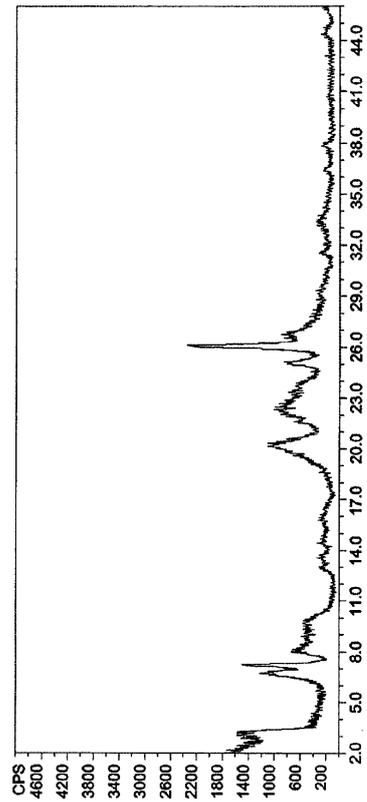
実施例 2 の XRD

【 図 5 】



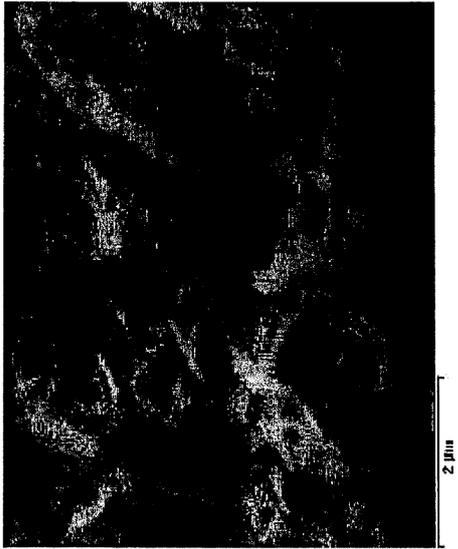
異なる解析度での実施例 2 の SEM

【 図 6 】



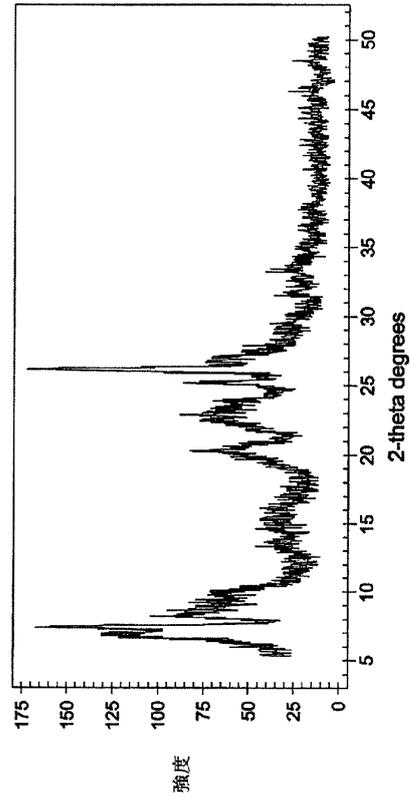
実施例 3 の XRD : Ge を含まない結晶

【 図 7 】



実施例 3 の SEM : Ge を含まない結晶

【 図 8 】



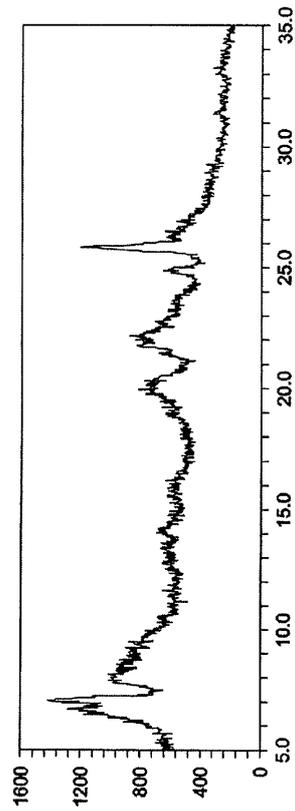
実施例 4 の XRD : Ge を含まない結晶

【 図 9 】



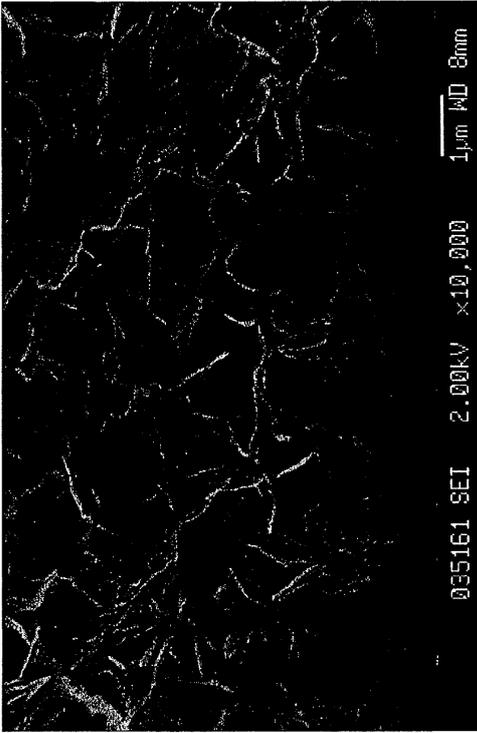
実施例 4 の SEM : Ge を含まない結晶

【 図 10 】



実施例 5 の XRD : Ge/Al 含有結晶

【図 11】



実施例5の SEM : Ce/Al 含有結晶

## フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 60/834,030  
(32)優先日 平成18年7月28日(2006.7.28)  
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 60/834,031  
(32)優先日 平成18年7月28日(2006.7.28)  
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 60/926,204  
(32)優先日 平成19年4月25日(2007.4.25)  
(33)優先権主張国 米国(US)
- (74)代理人 100138519  
弁理士 奥谷 雅子
- (74)代理人 100138438  
弁理士 尾首 亘聰
- (74)代理人 100123892  
弁理士 内藤 忠雄
- (74)代理人 100131543  
弁理士 常光 克明
- (74)代理人 100159020  
弁理士 安藤 麻子
- (74)代理人 100097744  
弁理士 東野 博文
- (72)発明者 ロス、ウィースロウ・ジェイ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08080、スィーウェル、パウンドブルック・コート  
123
- (72)発明者 マーテンス、マハテルド・エム  
ベルギー国、B-3190 ボールトメアベーク、ベリングスタート 72
- (72)発明者 デ・クラーク、エルス・シー  
ベルギー国、B-3200 アールスコット、デネンストラート 18
- (72)発明者 ジョンソン、アイビー・ディー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08648、ローレンスヴィル、ウインスロップ・ロード

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特表平08-509197(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C01B 33/20-39/54