

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-112655

(P2005-112655A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1B 39/54	CO1B 39/54	4G069
BO1J 29/84	BO1J 29/84	M 4G073
CO1B 25/45	BO1J 29/84	Z 4G169
CO1B 37/06	CO1B 25/45	D 4H006
// CO7B 61/00	CO1B 25/45	G 4H039
審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-347398 (P2003-347398)	(71) 出願人	304019399 国立大学法人岐阜大学 岐阜県岐阜市柳戸1番1
(22) 出願日	平成15年10月6日 (2003.10.6)	(72) 発明者	杉 義弘 岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部 内
		(72) 発明者	窪田 好浩 岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部 内
		(72) 発明者	シャマル クマール サハ 岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部 内
		(72) 発明者	スレッシュ ビー ワグモデー 岐阜県岐阜市柳戸1-1 岐阜大学工学部 内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェート(MAPO-5)を効率よくかつ高純度で合成し得る方法を提供する。

【解決手段】 (i)アルカリ土類金属源と、(ii)アルミニウム源と、(iii)リン源との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及びトリエチルアミン蒸気の存在下で90~200の温度に保持することを特徴とするAFI構造を有するアルカリ土類金属アルミノホスフェートの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) アルカリ土類金属源と、(i i) アルミニウム源と、(i i i) リン源との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及び構造誘導物質としてのトリエチルアミン蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A F I 構造を有する結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェートの製造方法。

【請求項 2】

(i) アルカリ土類金属源と、(i i) アルミニウム源と、(i i i) リン源と、(i v) 構造誘導物質としてのトリエチルアミンとの混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A F I 構造を有する結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェートの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、A F I 構造を有する結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェート（以下、M A P O - 5 と略記する。また、M は、M g、C a、S r、または B a を意味する。）の製造方法に関するものである。

なお、A F I とは、国際ゼオライト協会において M A P O - 5 の構造に与えられた登録コードを意味する。

【背景技術】

20

【0002】

従来、M A P O - 5 を得るための方法としては、例えば、マグネシウム源、アルミニウム源、リン源及びアルカリ土類金属源を含む水性スラリーを加熱する方法（水熱合成法）が知られている。

しかしながら、この方法の場合、その結晶性 M A P O - 5 を得るためには、長時間高温で加熱する操作が必要である上、得られる製品には不純物が混入しやすいという問題を含むものであった。また、この方法では、微粒子 M A P O - 5 を得ることは困難であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

30

本発明は、高結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェート（M A P O - 5）を効率よくかつ高純度で合成し得る方法を提供することをその課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

従来、M A P O - 5 は水熱合成法により合成されてきたが、不純物の生成がさけられなかった。しかし、本発明では、M A P O - 5 の合成に当たりドライゲル法を適用することにより、触媒、吸着剤等の高性能化に必要な高純度の微粒子 M A P O - 5 の製造が可能となった。

【0005】

すなわち、本発明によれば、(i) アルカリ土類金属源と、(i i) アルミニウム源と、(i i i) リン源との混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及びトリエチルアミン蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A F I 構造を有するアルカリ土類金属アルミノホスフェートの製造方法が提供される。

40

また、本発明によれば、(i) アルカリ土類金属源と、(i i) アルミニウム源と、(i i i) リン源と、(i v) トリエチルアミンとの混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気の存在下で 90 ~ 200 の温度に保持することを特徴とする A F I 構造を有する結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェートの製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、結晶性アルカリ土類金属アルミノホスフェート（M A P O - 5）微粒

50

子を、低温度において、高純度高結晶度で製造することができる。

このM A P O - 5の細孔径は、 7.3×7.3 であり、このものは、従来のゼオライトと同様に各種の用途に用いられる。この場合の用途には、触媒、吸着剤等が包含される。特に芳香族炭化水素のアルキル化反応、n - パラフィンのイソパラフィンへの異性化、低級オレフィンへのクラッキング、及びその他多くの固体酸塩基触媒反応を行う触媒として有利に用いられる。この際、微粒子M A P O - 5を使用することにより反応を効率的に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明においては、M A P O - 5は、(i) アルカリ土類金属源、(i i) アルミニウム源、(i i i) リン源、(i v) トリエチルアミン及び(v) 水を用いることによって合成することができる。

【0008】

アルカリ土類金属源としては、アルカリ土類金属の有機酸塩や無機酸塩等が用いられる。この場合、該有機酸は、水溶性のアルカリ土類金属塩を与えるものであればよく、各種のものが用いられる。このようなものには、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等が包含される。なお、該無機酸には、塩酸、硫酸、硝酸等が包含される。

アルカリ土類金属には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムが包含される。

この際、M g、C a、S r 及びB a で置換したM A P O - 5をそれぞれ、M g A P O - 5、C a A P O - 5、S r A P O - 5、およびB a A P O - 5で表す。

【0009】

アルミニウム源としては、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミナ等が用いられる。

リン源としては、オルトリン酸(リン酸)、メタリン酸、ピロリン酸等の各種のリン酸及びそれらの水溶性塩が挙げられる。

【0010】

本発明においては、構造誘導物質(S D A)としては、トリエチルアミンが用いられる。トリエチルアミンは高結晶性M A P O - 5を容易に生成させる。

【0011】

本発明の第1の態様は、(i) アルカリ土類金属源と、(i i) アルミニウム源と、(i i i) リン源の混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気及び構造誘導物質としてのトリエチルアミン蒸気の存在下で $90 \sim 200$ の温度に保持することにより高結晶性M A P O - 5を製造する方法である。本方法をV P T法と称する。

【0012】

V P T法におけるM g A P O - 5の合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

$P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.8 \sim 0.98$

$MgO / Al_2O_3 : 0.01 \sim 0.4$ 、好ましくは $0.025 \sim 0.1$

$H_2O / Al_2O_3 : 30 \sim 100$ 、好ましくは $40 \sim 50$

$R / Al_2O_3 : 0.1 \sim 3$ 、好ましくは $0.19 \sim 0.76$

前記において、Rはトリエチルアミンを示す。

【0013】

V P T法におけるC a A P O - 5の合成に用いる合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

$P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.8 \sim 0.98$

$CaO / Al_2O_3 : 0.01 \sim 0.4$ 、好ましくは $0.025 \sim 0.1$

$H_2O / Al_2O_3 : 30 \sim 100$ 、好ましくは $40 \sim 50$

$R / Al_2O_3 : 0.1 \sim 3$ 、好ましくは $0.19 \sim 0.76$

【0014】

V P T法におけるS r A P O - 5の合成に用いる合成原料の組成モル比は、以下の通り

である。

P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは0.8 ~ 0.98

SrO / Al_2O_3 : 0.01 ~ 0.4、好ましくは0.025 ~ 0.1

H_2O / Al_2O_3 : 30 ~ 100、好ましくは40 ~ 50

R / Al_2O_3 : 0.1 ~ 3、好ましくは0.19 ~ 0.76

【0015】

VPT法におけるBaAPO-5の合成に用いる合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは0.8 ~ 0.98

BaO / Al_2O_3 : 0.01 ~ 0.4、好ましくは0.025 ~ 0.2

H_2O / Al_2O_3 : 30 ~ 100、好ましくは40 ~ 50

R / Al_2O_3 : 0.1 ~ 3、好ましくは0.19 ~ 0.76

10

【0016】

VPT法によりMAPO-5を合成するには、アルカリ類土類金属源、アルミニウム源、リン源、及び水からなる反応混合物を作り、これを攪拌してゲル化物とし、これを攪拌しながら80 ~ 90 に加熱して乾燥し、固形物(ドライゲル)を得る。この固形物を粉碎して粉体とする。この粉体の平均粒径は10 ~ 1000 μm 、好ましくは100 ~ 500 μm である。

【0017】

本発明においては、この粉体を、構造誘導物質としてのトリエチルアミン蒸気および水蒸気の存在下、90 ~ 200、好ましくは100 ~ 150 の温度に保持して結晶化させる。

20

この結晶化物を450 ~ 700、好ましくは500 ~ 600 にて空気中で焼成して、トリエチルアミンを焼失させることより、MAPO-5を得る。このMAPO-5の粒子径は、0.5 ~ 2 μm 程度である。

【0018】

本発明の第2の態様は、(i)アルカリ土類金属源と、(ii)アルミニウム源と、(iii)リン源と、(iv)構造誘導物質としてのトリエチルアミンとの混合物からなるドライゲルを、粉末状態において、水蒸気の存在下で90 ~ 200 の温度に保持することより、高結晶性MAPO-5を製造する方法である。本方法をSAC法と称する。

30

【0019】

SAC法におけるMgAPO-5の合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは0.8 ~ 0.98

MgO / Al_2O_3 : 0.01 ~ 0.4、好ましくは0.025 ~ 0.2

H_2O / Al_2O_3 : 30 ~ 100、好ましくは40 ~ 50

R / Al_2O_3 : 0.2 ~ 3、好ましくは0.38 ~ 0.76

前記において、Rはトリエチルアミンを示す。

【0020】

SAC法におけるCaAPO-5の合成に用いる合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

40

P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは0.8 ~ 0.98

CaO / Al_2O_3 : 0.01 ~ 0.4、好ましくは0.025 ~ 0.2

H_2O / Al_2O_3 : 30 ~ 100、好ましくは40 ~ 50

R / Al_2O_3 : 0.1 ~ 3、好ましくは0.19 ~ 0.76

【0021】

SAC法におけるSrAPO-5の合成に用いる合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは0.8 ~ 0.98

SrO / Al_2O_3 : 0.01 ~ 0.4、好ましくは0.025 ~ 0.2

H_2O / Al_2O_3 : 30 ~ 100、好ましくは40 ~ 50

50

R / Al_2O_3 : 0.1 ~ 3、好ましくは 0.19 ~ 0.76

【0022】

SAC法におけるBaAPO-5の合成に用いる合成原料の組成モル比は、以下の通りである。

P_2O_5 / Al_2O_3 : 0.6 ~ 1.0、好ましくは 0.8 ~ 0.98

BaO / Al_2O_3 : 0.01 ~ 0.4、好ましくは 0.025 ~ 0.2

H_2O / Al_2O_3 : 30 ~ 100、好ましくは 40 ~ 50

R / Al_2O_3 : 0.1 ~ 2、好ましくは 0.76 ~ 1.52

【0023】

SAC法によりMAPO-5を合成するには、アルカリ土類金属源、アルミニウム源、リン源、構造誘導物質としてのトリエチルアミン及び水からなる反応混合物を作り、これを攪拌してゲル化物とし、これを攪拌しながら80~90℃に加熱して乾燥し、固形物(ドライゲル)を得る。この固形物を粉砕して粉体とする。この粉体の平均粒径は10~1000μm、好ましくは100~500μmである。

10

【0024】

本発明においては、この粉体を、水蒸気の存在下、90~200℃、好ましくは100~150℃の温度に保持して結晶化させる。

この結晶化物を450~700℃、好ましくは500~600℃にて空気中で焼成して、トリエチルアミンを焼失させることにより、MAPO-5を得る。このMAPO-5の粒子径は、0.5~2μm程度である。

20

【0025】

図1にSAC法によりMAPO-5を製造する場合の実施説明図を示す。

VPT法では、構造誘導物質であるトリエチルアミンは、ゲルに直接添加せずに、オートクレーブの底部に充填された水に含有させる。

【0026】

前記のようにして得られる微粒子状MAPO-5は、そのまま触媒として使用することも可能であるが、通常は、加圧成形し、成形物の形態で使用される。この場合の形態は、粒状、球状、円柱状、円筒状、ペレット状等の各種の形態であることができる。

また、MAPO-5を成形して成形物とする場合、成形助剤バインダーを併用することができる。バインダーとしては、 γ -アルミナのような表面積が小さく、不活性な無機物質が挙げられる。

30

【0027】

本発明のMAPO-5からなる触媒を用いてビフェニルのイソプロピル化を行うことができる。この場合、反応温度は200~350℃、より好ましくは250~300℃である。また、プロピレン圧は1atm~20atm、より好ましくは5atmから10atmである。この際、プロピレンは、予め反応器中に必要量を導入しても良いし、反応中一定圧に保っても良い。

【実施例】

【0028】

次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

40

【0029】

実施例1

(VPT法によるMgAPO-5の合成)

(1) アルミニウムイソプロポキシド2.05g(5mmol)を、脱イオン水1.85g(103mmol)中において、室温で20分間攪拌した。

(2) 次いで、脱イオン水2.0g(111mmol)をオルトリン酸(含量:85%)1.15g(0.5mmol)に加えた。

(3) 次いで、酢酸マグネシウム0.107g(0.5mmol)を脱イオン水1.5g(83mmol)中に溶解した。

(4) 前記酢酸マグネシウム水溶液を、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、

50

30分間連続攪拌しながら、滴下した。

【0030】

(5) 前記リン酸水溶液を、前記(4)のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。次いで、該ゲルを、連続攪拌しながら、油浴上80で乾燥して、水を蒸発させた。ゲルが濃厚になり、粘性を生じた時点で、テフロン(商標)製ロッドにより均質化した。この操作を該ゲルが乾燥するまで続けた。この場合の乾燥時間は、その合成条件により変化した(約0.45~1時間)。このようにして、白色固体(ドライゲル)が生成したが、このものは粉碎して微粉末とした。

【0031】

(6) この微粉末を小さなテフロン(商標)製カップ(高さ20mm、内径20mm)に入れた。このカップをテフロン(商標)ライニングしたオートクレーブ(23ml)に入れた。SDAとしてトリエチルアミン0.38g(3.8mmol)および少量(ドライゲル1g当り約0.3g)のスチーム源としての水を、オートクレーブの底部に充填した。この場合、その外部水が該ドライゲルに直接接触しないようにした。

次いで、該ゲルを、オーブン中105で2日、140で自己発生スチーム圧下で、1日間加熱した。

得られた結晶化生成物は、脱イオン水を用いる遠心法で洗浄し、100で一夜乾燥した。

【0032】

次に、該生成物(ゼオライト)をマッフル炉に入れ、空気流通下(流速50ml/分)で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温(大気条件)に冷却した。

【0033】

このようにして得た製品の純度及び結晶度を、XRDにより測定した。その純度は99%以上であり、その結晶度は99%以上であり、高純度、高結晶性のゼオライトであることが確認された。その平均粒径は0.5~2.0μmであった。

【0034】

得られたMgAPO-5のMgO/Al₂O₃モル比は0.128である。

【0035】

実施例2

(SAC法によるMgAPO-5の合成)

(1) アルミニウムイソプロポキシド2.05g(5mmol)を、脱イオン水1.85g(103mmol)中において、室温で20分間攪拌した。

(2) 次いで、脱イオン水1.5gをオルトリン酸(含量85%)1.15g(5mmol)に加えた。

(3) 次いで、酢酸マグネシウム0.107g(0.5mmol)を脱イオン水1.5g(83mmol)中に溶解した。

(4) 前記酢酸マグネシウム水溶液を、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、30分間連続攪拌しながら、滴下した。

【0036】

(5) 前記リン酸水溶液を、前記(4)のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。次いで、トリエチルアミン0.38g(3.8mmol)をSDAとして、アルミノホスフェートベースゲルに対し、室温で約30分間連続攪拌しながら、滴下し、攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。次いで、該ゲルを、連続攪拌しながら、油浴上80で乾燥して、水を蒸発させた。ゲルが濃厚になり、粘性を生じた時点で、テフロン(商標)製ロッドにより均質化した。この操作を該ゲルが乾燥するまで続けた。この場合の乾燥時間は、その合成条件により変化した(約0.45~1時間)。このようにして、白色固体(ドライゲル)が生成したが、このものは粉碎して微粉末とした。

【0037】

10

20

30

40

50

(6) この微粉末を小さなテフロン(商標)製カップ(高さ20mm、内径20mm)に入れた。このカップをテフロン(商標)ライニングしたオートクレーブ(23ml)に入れた。少量(ドライゲル1g当り約0.3g)のスチーム源としての水を、オートクレーブの底部に充填した。この場合、その外部水が該ドライゲルに直接接触しないようにした。

次いで、該ゲルを、オーブン中105で2日、140で自己発生スチーム圧下で、1日間加熱した。

得られた結晶化生成物は、脱イオン水を用いる遠心法で洗浄し、100で一夜乾燥した。

【0038】

10

次に、該生成物(ゼオライト)をマッフル炉に入れ、空気流通下(流速50ml/分)で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温(大気条件)に冷却した。

【0039】

このようにして得た製品の純度及び結晶度を、粉末X線回折法(XRD)により測定した。その純度は99%以上であり、その結晶度は99%以上であり、高純度、高結晶性のゼオライトであることが確認された。その平均粒径は0.5~2.0μmであった。

【0040】

得られたMgAPO-5のMgO/Al₂O₃モル比は0.137である。

20

【0041】

比較例1

(水熱法によるMgAPO-5の合成)

実施例1と同様の組成で水熱合成法によりMgAPO-5の合成を試みた。

(1) アルミニウムイソプロポキシド2.05g(5mmol)を、脱イオン水3.01g(167mmol)中において、室温で20分間攪拌した。

(2) 次いで、脱イオン水6.0g(333mmol)をオルトリン酸(含量85%)1.15g(0.5mmol)に加えた。

(3) 次いで、酢酸マグネシウム0.107g(0.5mmol)を脱イオン水1.5g(83mmol)中に溶解した。

30

(4) 前記酢酸マグネシウム水溶液を、前記アルミニウムイソプロポキシドスラリーに、30分間連続攪拌しながら、滴下した。

【0042】

(5) 前記リン酸水溶液を、前記(4)のスラリーに滴下し、30分間攪拌した。次いで、トリエチルアミン0.38g(3.8mmol)を、アルミノホスフェートベースゲルに対し、室温で約30分間連続攪拌しながら、滴下し、攪拌をさらに1時間続けて均一混合物を得た。この溶液をオートクレーブに入れ、105で2日加熱し、その後140で1日加熱した。

次に、該生成物(ゼオライト)をマッフル炉に入れ、空気流通下(流速50ml/分)で加熱した。この場合、加熱温度は、1.5時間で室温から200に上昇させ、この温度に2時間保持した。該温度を再び3時間かけて550に上昇させた。この温度にさらに6時間保持し、最後に、該製品を室温(大気条件)に冷却した。

40

【0043】

このようにして得た製品の純度及び結晶度を、粉末X線回折法(XRD)により測定した。この場合には、いくつかの不純物に基づく回折ピークが認められた。その純度は90%以上、その結晶度は90%以上であり、その平均粒径は20μmであった。

【0044】

得られたMgAPO-5のMgO/Al₂O₃モル比は0.150である。

【0045】

50

実施例 3

(V P T 法による C a A P O - 5 の合成)

実施例 1 において、酢酸マグネシウムの代わりに、同モル数の酢酸カルシウムを用いた以外は同様にして実験を行った。

この場合にも、純度 99% 以上、結晶度 99% 以上の高純度、高結晶度の C a A P O - 5 が得られたことが確認された。その平均粒径は 0.5 ~ 2.0 μm であった。

得られた C a A P O - 5 の C a O / A l ₂ O ₃ モル比は 0.170 である。

【 0 0 4 6 】

実施例 4

(V P T 法による S r A P O - 5 の合成)

実施例 1 において、酢酸マグネシウムの代わりに、同モル数の酢酸ストロンチウムを用いた以外は同様にして実験を行った。

この場合にも、純度 99% 以上、結晶度 99% 以上の高純度、高結晶度の S r A P O - 5 が得られたことが確認された。その平均粒径は 0.5 ~ 2.0 μm であった。

得られた S r A P O - 5 の S r O / A l ₂ O ₃ モル比は 0.174 である。

【 0 0 4 7 】

実施例 5

(V P T 法による B a A P O - 5 の合成)

実施例 1 において、酢酸マグネシウムの代わりに、同モル数の酢酸バリウムを用いた以外は同様にして実験を行った。

この場合にも、純度 90% 以上、結晶度 90% 以上の B a A P O - 5 が得られたことが確認された。その平均粒径は 0.5 ~ 2.0 μm であった。

得られた B a A P O - 5 の B a O / A l ₂ O ₃ モル比は 0.083 である。

【 0 0 4 8 】

実施例 6

(S A C 法による C a A P O - 5 の合成)

実施例 2 において、酢酸マグネシウムの代わりに、同モル数の酢酸カルシウムを用いた以外は同様にして実験を行った。

この場合にも、純度 99% 以上、結晶度 99% 以上の高純度、高結晶度の C a A P O - 5 が得られたことが確認された。その平均粒径は 0.5 ~ 2.0 μm であった。

得られた C a A P O - 5 の C a O / A l ₂ O ₃ モル比は 0.168 である。

【 0 0 4 9 】

実施例 7

(S A C 法による S r A P O - 5 の合成)

実施例 2 において、酢酸マグネシウムの代わりに、同モル数の酢酸ストロンチウムを用いた以外は同様にして実験を行った。

この場合にも、純度 99% 以上、結晶度 99% 以上の高純度、高結晶度の S r A P O - 5 が得られたことが確認された。その平均粒径は 0.5 ~ 2.0 μm であった。

得られた S r A P O - 5 の S r O / A l ₂ O ₃ モル比は 0.16 である。

【 0 0 5 0 】

実施例 8

(S A C 法による B a A P O - 5 の合成)

実施例 2 において、酢酸マグネシウムの代わりに、同モル数の酢酸バリウムを用いた以外は同様にして実験を行った。

この場合にも、純度 90% 以上、結晶度 90% 以上の B a A P O - 5 が得られたことが確認された。その平均粒径は 0.5 ~ 2.0 μm であった。

得られた B a A P O - 5 の B a O / A l ₂ O ₃ モル比は 0.089 である。

【 0 0 5 1 】

応用例 1

(ビフェニルのイソプロピル化)

10

20

30

40

50

実施例1で得たMgAPO-5(0.25g)をビフェニル(7.7g、50mmol)とともにオートクレーブに入れ、内部を窒素で洗浄した。オートクレーブを300まで加熱し、プロピレン8atmを導入した。その後、攪拌を行うことによりイソプロピル化を行った。反応終了後、オートクレーブを冷却し、過剰のプロピレンをパージした後、反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。

生成物中にはイソプロピルビフェニル(IPBP)及びジイソプロピルビフェニル(DIPB)の生成が確認された。この際、ビフェニルの反応率77%であり、ジイソプロピルビフェニル中の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率は65%であった。

【0052】

応用例2

10

(ビフェニルのイソプロピル化)

実施例3で得たCaAPO-5(0.25g)をビフェニル(7.7g、50mmol)とともにオートクレーブに入れ、内部を窒素で洗浄した。オートクレーブを300まで加熱し、プロピレン8atmを導入した。その後、攪拌を行うことによりイソプロピル化を行った。反応終了後、オートクレーブを冷却し、過剰のプロピレンをパージした後、反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。

生成物中にはイソプロピルビフェニル(IPBP)及びジイソプロピルビフェニル(DIPB)の生成が確認された。この際、ビフェニルの反応率20%であり、ジイソプロピルビフェニル中の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率は70%であった。

【0053】

20

応用例3

(ビフェニルのイソプロピル化)

実施例4で得たSrAPO-5(0.25g)をビフェニル(7.7g、50mmol)とともにオートクレーブに入れ、内部を窒素で洗浄した。オートクレーブを300まで加熱し、プロピレン8atmを導入した。その後、攪拌を行うことによりイソプロピル化を行った。反応終了後、オートクレーブを冷却し、過剰のプロピレンをパージした後、反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。

生成物中にはイソプロピルビフェニル(IPBP)及びジイソプロピルビフェニル(DIPB)の生成が確認された。この際、ビフェニルの反応率10%であり、ジイソプロピルビフェニル中の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率は60%であった。

30

【0054】

応用例4

(ビフェニルのイソプロピル化)

実施例5で得たBaAPO-5(0.25g)をビフェニル(7.7g、50mmol)とともにオートクレーブに入れ、内部を窒素で洗浄した。オートクレーブを300まで加熱し、プロピレン8atmを導入した。その後、攪拌を行うことによりイソプロピル化を行った。反応終了後、オートクレーブを冷却し、過剰のプロピレンをパージした後、反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。

生成物中にはイソプロピルビフェニル(IPBP)及びジイソプロピルビフェニル(DIPB)の生成が確認された。この際、ビフェニルの反応率7%であり、ジイソプロピルビフェニル中の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率は50%であった。

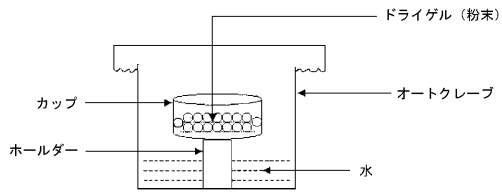
40

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明を実施する場合の説明図の1例を示す。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 2/70	C 0 1 B 37/06	
C 0 7 C 15/14	C 0 7 B 61/00	3 0 0
	C 0 7 C 2/70	
	C 0 7 C 15/14	

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA08 BA07A BA07B BB14A BB14B BC08A BC09B BC10B
 BC12B BC13B BC16A BC16B CB41 CB64 CC07 CC14 ZA39A ZA39B
 ZB01 ZB07 ZB09

4G073 BA08 BA70 BB04 BB47 BD10 CZ50 CZ58 FB21 FB25 FB26
 FB42 FB50 FC30 FE05 FE06 FE10 FF06

4G169 AA02 AA03 AA08 BA07A BA07B BB14A BB14B BC08A BC09B BC10B
 BC12B BC13B BC16A BC16B CB41 CB64 CC07 CC14 ZA39A ZA39B
 ZB01 ZB07 ZB09

4H006 AA02 AC21 BA06 BA09 BA35

4H039 CA19 CD10 CF10