

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4386643号
(P4386643)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

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

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-589403 (P2002-589403)	(73) 特許権者	593005895 コンセホ・スペリオール・デ・インベステ イガシオネス・シエンティフィカス CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CI ENTIFICAS スペイン、エー28006マドリッド、カ リエ・セラノ117番
(86) (22) 出願日	平成14年5月10日(2002.5.10)		
(65) 公表番号	特表2004-525065 (P2004-525065A)	(73) 特許権者	500104934 ユニベルシダッド・ポリテクニカ・デ・バ レンシア スペイン、エー46022バレンシア、カ ミノ・デ・ペラ
(43) 公表日	平成16年8月19日(2004.8.19)		
(86) 国際出願番号	PCT/ES2002/000223	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
(87) 国際公開番号	W02002/092511		
(87) 国際公開日	平成14年11月21日(2002.11.21)		
審査請求日	平成17年4月21日(2005.4.21)		
(31) 優先権主張番号	P200101145		
(32) 優先日	平成13年5月14日(2001.5.14)		
(33) 優先権主張国	スペイン(ES)		

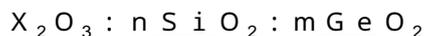
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質結晶性物質（ゼオライトITQ-21）、その製造方法および有機化合物の触媒変換におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の化学的組成を有すると共に、か焼状態において下記の表1に示すd値に実質上一致する値において最大特性回折ピークが出現するX線回折図形を示す多孔質結晶性物質：



(上記組成において、n+mは少なくとも5であり、Xは3価元素を示し、Si/Ge比は少なくとも1である。)

【表1】

d(±0.3Å)	相対強度
13.64	vs
7.87	vs
4.82	w
4.55	m
4.11	m
3.41	m

(表中、dはオングストローム単位の面間距離を示し、回折線の相対強度は、最大強度ピークに対する百分率で計算した値であり、vsは非常に強い相対強度(80~100%)を示し、mは中間の相対強度(40~60%)を示し、wは弱い相対強度(20~40%)を示す。)

【請求項 2】

非か焼状態の合形成態において、最大特性回折ピークが下記の表 2 に示すデータに実質上一致する X 線回折図形を示す請求項 1 記載の多孔質結晶性物質。

【表 2】

d(±0.3 Å)	相対強度
13.77	vs
7.96	m
4.88	m
4.60	s
4.16	m
3.45	s

10

(表中、d はオングストローム単位の面間距離を示し、回折線の相対強度は、最大強度ピークに対する百分率で計算した値であり、v s は非常に強い相対強度 (80 ~ 100%) を示し、s は強い相対強度 (60 ~ 80%) を示し、m は中間の相対強度 (40 ~ 60%) を示す。)

【請求項 3】

か焼状態において、下記の表 3 に示すデータに実質上一致する回折ピークを示す請求項 1 記載の多孔質結晶性物質：

【表 3】

d(±0.3 Å)	相対強度
9.64	vw
6.82	vw
3.78	vw
3.31	vw
3.13	vw
3.05	vw
2.91	vw
2.67	vw
2.62	vw
2.53	vw
2.41	vw

20

(表中、v w は非常に弱い相対強度 (0 ~ 20%) を示す。)

【請求項 4】

非か焼状態において、下記の表 4 に示すデータに実質上一致する回折ピークを示す請求項 2 記載の多孔質結晶性物質：

30

【表4】

d(±0.3Å)	相対強度
9.76	w
6.90	vw
5.63	vw
3.98	vw
3.82	vw
3.34	w
3.25	vw
3.16	vw
3.08	w
2.65	w
2.56	w
2.44	w
2.40	vw
2.33	vw

10

(表中、wは弱い相対強度(20~40%)を示し、vwは非常に弱い相対強度(0~20%)を示す。)

20

【請求項5】

XがAl、B、In、GaおよびFeから成る群から選択される少なくとも1つの3価元素を示す請求項1記載の多孔質結晶性物質。

【請求項6】

XがB、Alまたはこれらの混合元素から選択される請求項1記載の多孔質結晶性物質。

【請求項7】

下記の工程(i)~(iii)を含む、請求項1~6いずれかに記載の多孔質結晶性物質の合成方法：

30

(i) 3価元素(X)源、 H_2O 、Siの酸化物又はその他のSi源、Geの酸化物又はその他のGe源、有機構造規定剤(R)およびフッ化物イオン源を含有すると共に、下記の酸化物のモル比で示される組成を有する合成混合物を反応させ：

$$\begin{aligned} & (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) / X_2O_3 = 5 \\ & H_2O / (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) = 1 \sim 50 \\ & R / (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) = 0.1 \sim 3.0 \\ & F / (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) = 0.1 \sim 3.0 \\ & \underline{Si}O_2 / \underline{Ge}O_2 = 1 \end{aligned}$$

(ii) 該合成混合物を80~200の温度を含む反応条件下において、該多孔質結晶性物質が形成されるまで保持し、次いで、

40

(iii) 該多孔質結晶性物質を回収する。

【請求項8】

該多孔質結晶性物質の内部に吸蔵された有機物とフッ化物イオンを、抽出処理、250よりも高温で2分間~25時間処理する熱処理または両者の併用によって除去する第4の工程をさらに含む請求項7記載の方法。

【請求項9】

合成混合物が下記のモル比で表される組成を有する請求項7記載の方法：

$$\begin{aligned} & (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) / X_2O_3 = 7 \\ & H_2O / (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) = 2 \sim 20 \\ & R / (\underline{Si}O_2 + \underline{Ge}O_2) = 0.1 \sim 1.0 \end{aligned}$$

50

$$\frac{F}{\frac{SiO_2 + GeO_2}{SiO_2/GeO_2 \cdot 5}} = 0.1 \sim 1.0$$

【請求項10】

構造規定剤がN(16) - メチルスパルテイニウム塩である請求項7記載の方法。

【請求項11】

構造規定剤がN(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドである請求項7記載の方法

【請求項12】

少なくとも1種の有機化合物から形成される供給原料を、請求項1~6のいずれかに記載の触媒活性量の多孔質結晶性物質と接触させることを含む、該供給原料の変換方法。 10

【請求項13】

少なくとも1種の有機化合物から形成される供給原料を、請求項7~11のいずれかに記載の方法によって得られる触媒活性量の多孔質結晶性物質と接触させることを含む、該供給原料の変換方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は多孔質物質の技術分野、特に有機化合物の触媒変換(catalytic conversion)において有用なゼオライト特性を有する多孔性物質の技術分野に属する。

【背景技術】 20

【0002】

ゼオライトは、触媒、吸着剤およびイオン交換剤としての重要な用途が見出された多孔質結晶性アルミノシリケートである。これらのゼオライト物質の多くは、均一なサイズと形態の溝(channel)と空洞(cavity)を形成する十分に解明された構造を有しているために、特定の分子の吸着は可能にするが、細孔を通して分散するには過度の大きさを有する他の分子が結晶の内部を通過することは妨げる。この特徴は、ゼオライト物質にモレキュラーシーブ特性を付与する。このようなモレキュラーシーブの格子はSiおよび周期表のIIIA族の他の元素を含むことができ、これらの全ての元素は四面体状に配位結合し、該四面体はそれらの頂点を介して酸素原子によって結合され、これによって三次元格子が形成される。格子位置において四面体状に配位結合されるIIIA族の元素によって発生する負電荷は、結晶中のカチオン、例えば、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンの存在によって補償される。特定のタイプのカチオンは、イオン交換法を用いることにより、別のタイプのカチオンによって完全もしくは部分的に交換することができる。この特性を利用することによって、所望のカチオンの選択により所定のシリケートの特性を変化させることができる。

【0003】

多くのゼオライトは、構造規定剤(structure director agent)として作用する有機分子の存在下で合成される。構造規定剤(SDA)として作用する有機分子は、一般にその構造中に窒素原子を含んでおり、反応媒体中において安定な有機カチオンを発生させる。

【0004】 40

シリカの移動は、SDA自体の水酸化物(例えば、ZSM-5ゼオライトの場合にはテトラプロピルアンモニウム水酸化物)として導入することができる塩基性媒体とOH⁻基の存在下でおこなうことができる。ゼオライトの合成においては、フッ化物イオンはシリカの移動化剤(mobilising agent)として作用することができる。このことは、例えば、ヨーロッパ特許EP-A-0337479に記載されている。即ち、この特許明細書にはZSM-5を合成するために、pH値が低い条件下での水中において、シリカの移動化剤としてHFを使用することが開示されている。

【0005】

現在のところ、約135種類のゼオライト構造体が知られている。しかしながら、これらのうちのわずかに1種類のゼオライト構造体が、12個の四面体によって形成される断面に 50

相当する断面を有する溝を通して利用し得る比較的大きな体積を有する空洞をその構造中に含むことによって特徴づけられる構造を保有するに過ぎない。フォージャサイト (Faujasite) として知られているこのゼオライトは、接触分解反応において触媒として一般的に使用されているものである。しかしながら、この物質は、アルミニウムの含有量が低いこの種の物質を合成することができない。このことは、合成後の物質を脱アルミニウムをおこなう後合成工程に付さなければならないことを意味する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、アルミニウム含有量が少ないゼオライト物質であって、12個の四面体環によって構成される溝を通して利用可能な高容量空洞をもたらすトポロジーを有すると共に、単一の合成工程によって直接的に得ることができるゼオライト物質が非常に要望されており、本発明はこのような要望に応えるためになされたものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち本発明は、か焼された無水状態において、下記のモル組成を有する新規な多孔質結晶性物質（以下、ITQ-21という。）に関する：



この場合、Xは3価元素、例えば、Al、B、Fe、In、Ga、Crまたはこれらの混合元素を示し、Yは4価元素、例えば、Si、Ti、Snまたはこれらの混合元素を示し（Siが好ましい）、ZはGeを示し、(n+m)の値は少なくとも5であって、7～の間の値であってもよく、またn/mの値は少なくとも1を示す。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

上記の値から判断するならば、結晶性物質ITQ-21は、添加する元素の不存在下において合成できることが明らかに推定される。

【0009】

ゼオライト物質ITQ-21は、か焼状態およびか焼処理に付さない合成後の状態において、他の既知のゼオライト物質のX線回折図とは異なるX線回折図を示すが、最も重要な回折線を以下の表1（か焼状態）および表2（非か焼状態）に示す。

30

【0010】

【表1】

d(±0.3 Å)	相対強度
13.64	vs
7.87	vs
4.82	w
4.55	m
4.11	m
3.41	m

40

【0011】

【表 2】

d(±0.3Å)	相対強度
13.77	vs
7.96	m
4.88	m
4.60	s
4.16	m
3.45	s

10

【0012】

本発明の一つの態様においては、ゼオライト物質ITQ-21は、以下の表3（か焼状態）および表4（非か焼状態）に示す回折線をさらに示す。

【0013】

【表 3】

d(±0.3Å)	相対強度
9.64	vw
6.82	vw
3.78	vw
3.31	vw
3.13	vw
3.05	vw
2.91	vw
2.67	vw
2.62	vw
2.53	vw
2.41	vw

20

【0014】

【表 4】

d(±0.3Å)	相対強度
9.76	w
6.90	vw
5.63	vw
3.98	vw
3.82	vw
3.34	w
3.25	vw
3.16	vw
3.08	w
2.65	w
2.56	w
2.44	w
2.40	vw
2.33	vw

40

50

【 0 0 1 5 】

これらの回折図形に関するデータは、黒鉛モノクロメーターおよび銅からのK 放射線を用いる自動発散スリットを備えたX' - ベルト回折計（フィリップス社製）を用いて得られたものである。回折のデータは2 のパス（pass）を0.01° にすることによって記録した（ : ブラッグ角）。この場合、計数時間は10秒/パスとした。面間距離（d）はオングストローム単位で計算し、回折線の相対強度は最大強度ピークに対する百分率で計算した。非常に強い場合（v s）は80～100%であり、強い場合（s）は60～80%であり、中間の場合（m）は40～60%であり、また弱い場合（w）は20～40%であり、非常に弱い場合（v w）は0～20%である。

【 0 0 1 6 】

単一もしくは単独の回折線としてのこの試料の回折データは、重なり合ったオーバーラップまたは反射の重なり合いから構成されることがあり、また、このようなオーバーラップ等は、一定の条件下（例えば、結晶学的変化の相違）においては、分割線または部分的分割線として発現されることがあることに留意すべきである。一般に、結晶学的変化には、単位格子のパラメーターにおける小さな変化および/または構造の原子間結合に変化をもたらすことのない結晶の対称性における変化が含まれる。相対強度の変化も含むこのような変化は、補償カチオンの種類と量、格子組成、これらの結晶のサイズと形態、好ましい配向、または実施する熱処理もしくは水熱処理の方法の相違にも起因することがある。

【 0 0 1 7 】

ITQ-21の合成法においては、酸化ゲルマニウムおよびシリカの移動化剤としてフッ化物、特にHFを使用するが、生成物の構造の内部に吸蔵される有機分子とフッ化物イオンは常套法によって除去される。即ち、有機成分は、例えば、抽出処理、または250 よりも高温で2分間～25時間加熱する熱処理によって除去される。

【 0 0 1 8 】

非か焼形態のゼオライト物質または熱処理後のゼオライト物質中に存在する補償カチオンは、もし存在するときには、他のカチオン、例えば、金属イオン、 H^+ または H^+ の前駆体（例えば NH_4^+ ）によって交換することができる。イオン交換によって導入することができるカチオンの中でも、ゼオライト物質の触媒としての活性を高める役割を果たすカチオンが好ましく、特に、 H^+ 、希土類および周期表VIII族金属のカチオン、並びにIIA族、IIIA族、IVA族、VA族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族およびVII族の元素のカチオンが好ましい。

【 0 0 1 9 】

触媒を調製するためには、本発明による結晶性物質を水素化 - 脱酸素成分、例えば、白金、パラジウム、ニッケル、レニウム、コバルト、タングステン、モリブデン、バナジウム、クロム、マンガンおよび鉄等と十分に結合させることができる。これらの元素の導入は、結晶化段階において、交換法（適当な場合）、および/または含浸法もしくは物理的混合法によっておこなうことができる。これらの元素はカチオン形態および/または分解して適当な触媒形態の酸化物もしくは金属成分を生成する塩もしくはその他の化合物の形態で導入することができる。

【 0 0 2 0 】

結晶性物質ITQ-21は次の成分を含有する反応混合物を出発原料として調製することができる： H_2O 、所望による3価元素X（例えば、Alおよび/またはB）の酸化物もしくは該元素源、4価元素（例えば、Si）の酸化物もしくは該元素源、Z（Ge）の元素源（例えば、 GeO_2 ）、有機構造規定剤（R）[一般的には、N(16) - メチルスパルテイニウムの塩（好ましくは水酸化物）] およびフッ化物イオン源（好ましくはHF）。

【 0 0 2 1 】

該反応混合物の組成（酸化物のモル比）を以下の表5に示す。

10

20

30

40

【表5】

反応成分	有用なモル比	好ましいモル比
$(YO_2+ZO_2)/(X_2O_3)$	>5	>7
$H_2O/(YO_2+ZO_2)$	1~50	2~20
$R/(YO_2+ZO_2)$	0.1~3.0	0.1~1.0
$F/(YO_2+ZO_2)$	0.1~3.0	0.1~1.0
YO_2/ZO_2	>1	>5

【0022】

ITQ-21の結晶化はオートクレーブ内において、80~200 の温度で静的もしくは攪拌下でおこなうことができる。この処理は、結晶化を達成するのに十分な時間（例えば、12時間~30日間）おこなう。

【0023】

合成混合物は複数の異なる元素源から調製することができ、この場合には、これらの元素源に応じて、結晶化のための時間と条件を変化させることができることに留意すべきである。合成を促進させるためには、ITQ-21の結晶を種晶として合成混合物に添加することができる。この場合の添加量は、酸化物の全重量に対して15重量%までにしてもよく、また、該結晶はITQ-21の結晶化の前または結晶化の過程に添加してもよい。

【0024】

結晶化段階が終了した後、ITQ-21の結晶を水性母液から分離させて回収する。

【0025】

本発明によって製造されるゼオライト物質は既知の方法によってペレット化し、次の反応の触媒成分として、酸性形態および/または適当なカチオンによる交換形態で使用することができる：炭化水素の接触分解、炭化水素の接触水素化分解、芳香族化合物のオレフィンを用いるアルキル化、エステル化、アシル化およびホルムアルデヒドを用いるアニリン反応。

【0026】

本発明の理解に役立てるために、本明細書の一部を成すいくつかの実施例を以下に記載する。

(実施例1)

(N(16)-メチルスパルテイニウムヒドロキシドの調製)

(-)-スパルテイン(20.25g)をアセトン(100ml)と混合し、この混合物中へヨウ化メチル(17.58g)を攪拌下で滴下した。24時間後、クリーム色の沈殿物が生成した。反応混合物中へジメチルエーテル(200ml)を添加し、この混合物を濾過処理に付し、得られた固体を真空下で乾燥させることによって、ヨウ化N(16)-メチルスパルテイニウムを95%よりも高い収率で得た。

【0027】

このヨウ化物を、以下の手順に従って、イオン交換樹脂を用いる交換反応に付すことによって水酸化物に交換した：ヨウ化N(16)-メチルスパルテイニウム(31.50g)を水(92.38g)に溶解させ、得られた溶液にダウエス(Dowes)BR樹脂(85g)を添加し、攪拌を翌日まで続行した。反応混合物を濾過処理に付し、生成物を蒸留水で洗浄することによってN(16)-メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液(濃度：0.65mol/kg)を124.36g得た。

【0028】

(実施例2)

N(16)-メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液(濃度：1.48mol/kg)(11.25g)中へGeO₂(0.32g)を溶解させ、得られた溶液中において、テトラエチルオルトシリケート(6.30g)を加水分解させ、この加水分解中で生成した全てのエタノールが蒸発するまで攪拌を続行した。次いで、フッ化水素酸溶液(HF：48.1重量%溶液)(0.69g)を添加した

10

20

30

40

50

後、反応混合物が下記の最終組成に達するまで蒸発処理を行なった：

0.91 Si O₂ : 0.09 Ge O₂ : 0.50 R O H : 0.50 H F : 3 H₂ O

(R O H は N (16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

【 0 0 2 9 】

このゲルを、内壁をテフロン（登録商標）で内張りした鋼製オートクレーブ内において、175 で48時間にわたって攪拌下で加熱した。得られた固体を濾取し、蒸留水で洗浄後、100 で乾燥させることによってITQ-21を得た。この生成物の回折ピークに関するデータを以下の表 6 に示す。

【 0 0 3 0 】

【表 6】

d(±0.3 Å)	相対強度
13.77	vs
9.76	w
7.96	m
6.90	vw
5.63	vw
4.88	m
4.60	s
4.16	m
3.98	vw
3.82	vw
3.45	s
3.34	w
3.25	vw
3.16	vw
3.08	w
2.65	w
2.56	w
2.44	w
2.40	vw
2.33	vw

【 0 0 3 1 】

このゼオライト物質を、該物質の内部に吸蔵された有機物とフッ化物イオンを除去するために、空気流中において540 で3時間の焼処理に付した。得られた固体の粉体 X 線回折図形は表 1 に示すデータに一致した。該粉体 X 線回折図形を図 1 に示す。該固体の回折ピークに関するデータを以下の表 7 に示す。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

【表 7】

d(±0.3Å)	相対強度
13.64	vs
9.64	vw
7.87	vs
6.82	vw
4.82	w
4.55	m
4.11	m
3.78	vw
3.41	m
3.31	vw
3.13	vw
3.05	vw
2.91	vw
2.67	vw
2.62	vw
2.53	vw
2.41	vw

10

20

【0033】

表 6 および表 7 における略語「vs」、「s」、「m」、「w」および「vw」の意義は以下の通りである：

vs : 非常に強い相対強度 (80 ~ 100%)

s : 強い相対強度 (60 ~ 80%)

m : 中間の相対強度 (40 ~ 60%)

w : 弱い相対強度 (20 ~ 40%)

vw : 非常に弱い相対強度 (0 ~ 20%)

30

【0034】

(実施例 3)

濃度が 1.48mol/kg の N(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液 (15.35g) 中に GeO₂ (0.23g) を溶解させた。得られた溶液中において、テトラエチルオルトシリケート (9.01g) を加水分解させ、生成したエタノールが蒸発されるまで攪拌を続行した。次いで、フッ化水素酸溶液 (HF : 48.1重量%) (0.94g) を添加し、反応混合物が次の組成に達するまで蒸発処理を続行した：

0.95 SiO₂ : 0.05 GeO₂ : 0.50 ROH : 0.50 HF : 3H₂O

(ROH は N(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

【0035】

このゲルを、内壁をテフロン (登録商標) で内張りした鋼製オートクレーブ内において、175 °C で 12 日間にわたって攪拌下で加熱した。生成した固体を濾取し、蒸留水で洗浄後、100 °C で乾燥させることによって ITQ-21 を得た。

40

【0036】

(実施例 4)

濃度が 1.40mol/kg の N(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液 (11.43g) において、テトラエチルオルトシリケート (6.67g) を加水分解させ、加水分解中に生成した全てのエタノールが蒸発するまで攪拌を続行した。次いで、フッ化水素酸溶液 (HF : 48.1重量%) (0.67g) を添加し、反応混合物が次の組成に達するまで蒸発処理を続行した：

SiO₂ : 0.50 ROH : 0.50 HF : 3H₂O

50

(R O H は N (16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

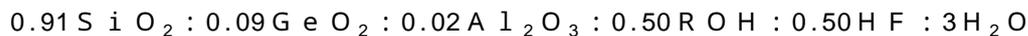
【 0 0 3 7 】

内壁をテフロン（登録商標）で内張りしたオートクレーブ内における175 での結晶化処理を14日間おこなった後で得られた固体はCIT-5ゼオライトのX線回折図形と一致する回折図形を示した。

【 0 0 3 8 】

(実施例 5)

濃度が1.1mol/kgのN(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液(11.36g)中にアルミニウムイソプロポキシド(0.21g)およびGeO₂(0.24g)を溶解させた。得られた溶液中において、テトラエチルオルトシリケート(4.74g)を加水分解させ、加水分解中に生成した全てのエタノールが蒸発されるまで攪拌を続行した。次いで、フッ化水素酸溶液(HF:48.1重量%)(0.52g)を添加した。合成ゲルの最終組成は次の通りである：



(R O H は N (16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

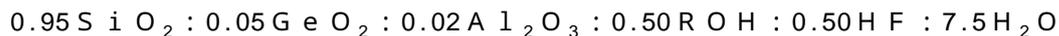
【 0 0 3 9 】

このゲルを、内壁をテフロン（登録商標）で内張りした鋼製オートクレーブ内において、175 で5日間にわたって攪拌下で加熱した。生成した固体を濾取し、蒸留水で洗浄後、100 で乾燥させることによってAI-ITQ-21を得た。

【 0 0 4 0 】

(実施例 6)

濃度が0.89mol/kgのN(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液(17.70g)中にGeO₂(0.16g)およびアルミニウムイソプロポキシド(0.26g)を溶解させた。得られた溶液中において、テトラエチルオルトシリケート(6.25g)を加水分解させ、生成した全てのエタノールと水が蒸発されるまで攪拌を続行して所望の組成を達成した。次いで、フッ化水素酸溶液(HF:48.1重量%)(0.65g)を添加した。最終組成は次の通りである：



(R O H は N (16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

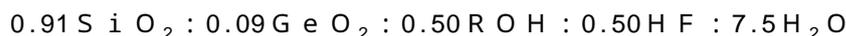
【 0 0 4 1 】

このゲルを、内壁をテフロン（登録商標）で内張りした鋼製オートクレーブ内において、150 で11日間にわたって加熱した。得られた固体はITQ-21に対して記載したX線回折図形に相当するX線回折図形を示した。

【 0 0 4 2 】

(実施例 7)

濃度が1.1mol/kgのN(16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液(35.00g)中にGeO₂(0.73g)を溶解させた。得られた溶液中において、テトラエチルオルトシリケート(14.58g)を加水分解させ、加水分解中に生成した全てのエタノールが蒸発されて所望の組成が達成されるまで攪拌を続行した。次いで、フッ化水素酸溶液(HF:48.1重量%)(1.60g)を添加した。最終組成は次の通りである：



(R O H は N (16) - メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

【 0 0 4 3 】

このゲルを、内壁をテフロン（登録商標）で内張りした鋼製オートクレーブ内において、175 で3日間にわたって攪拌下で加熱した。生成した固体を濾取し、蒸留水で洗浄後、100 で乾燥させることによって無定形のITQ-21を得た。

【 0 0 4 4 】

(実施例 8)

実施例7で調製した合成ゲルを135 で7日間にわたって攪拌下で加熱することによって得られた固体はITQ-21であった。

【 0 0 4 5 】

(実施例 9)

10

20

30

40

50

濃度が1.01mol/kgのN(16)-メチルスパルテイニウムヒドロキシド溶液(16.34g)中にGeO₂(0.31g)を溶解させた。得られた溶液中において、テトラエチルオルトシリケート(6.25g)およびテトラエチルオルトチタネート(0.15g)を加水分解させた。次いでH₂O₂(35重量%)(0.32g)を添加し、生成した全てのエタノールと水が蒸発されて所望の組成が達成されるまで攪拌を続行した。さらに、フッ化水素酸溶液(HF:48.1重量%)(0.65g)を添加した。最終組成は次の通りである：

0.91SiO₂:0.09GeO₂:0.02TiO₂:0.10H₂O₂:0.50ROH:0.50HF:3H₂O

(ROHはN(16)-メチルスパルテイニウムヒドロキシドを示す。)

【0046】

このゲルを、内壁をテフロン(登録商標)で内張りした鋼製オートクレーブ内において、175℃で3日間にわたって攪拌下で加熱した。4日後、Ti-ITQ-21を得た。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】実施例2で得られた固体の粉体X線回折図形である。

10

【図1】

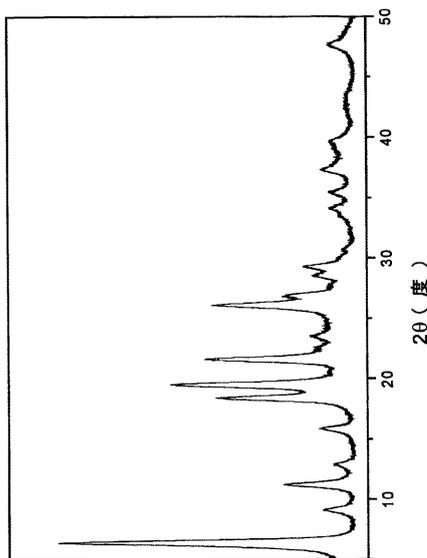


Fig. 1

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、カリェ / ロス・ナランホス、シン / ヌメロ、ユニベルシダ
ッド・ポリテクニカ・デ・バレンシア、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 フェルナンド・レイ・ガルシア

スペイン、エ - 4 6 0 2 2 バレンシア、カリェ / ロス・ナランホス、シン / ヌメロ、ユニベルシダ
ッド・ポリテクニカ・デ・バレンシア、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・ディアス・カバニャス

スペイン、エ - 4 6 0 2 2 バレンシア、カリェ / ロス・ナランホス、シン / ヌメロ、ユニベルシダ
ッド・ポリテクニカ・デ・バレンシア、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 西山 義之

(56)参考文献 米国特許第 0 6 0 4 3 1 7 9 (U S , A)

米国特許第 0 5 2 7 1 9 2 2 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 33/20-39/54