

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5498658号
(P5498658)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl.		F I
CO1B 39/48	(2006.01)	CO1B 39/48
C1OG 47/16	(2006.01)	C1OG 47/16
C1OG 11/05	(2006.01)	C1OG 11/05

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2007-535733 (P2007-535733)	(73) 特許権者	598055242
(86) (22) 出願日	平成17年10月3日 (2005.10.3)		ユーオーピー エルエルシー
(65) 公表番号	特表2008-515760 (P2008-515760A)		アメリカ合衆国 60017 イリノイズ
(43) 公表日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		, デス プレインズ, イースト アルゴン
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/035559		クイン ロード 25, ピー. オー. ボックス
(87) 国際公開番号	W02006/137900		クス 5017
(87) 国際公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)	(74) 代理人	100080115
審査請求日	平成20年9月16日 (2008.9.16)		弁理士 五十嵐 和壽
(31) 優先権主張番号	10/959, 453	(72) 発明者	ミラ, マーク, エイ.
(32) 優先日	平成16年10月6日 (2004.10.6)		アメリカ合衆国 60017-5017
(33) 優先権主張国	米国 (US)		イリノイズ, デス プレインズ, ピー. オー. ボックス
			5017, イースト アルゴンクイン ロード 25, ユーオーピー
			エルエルシー内

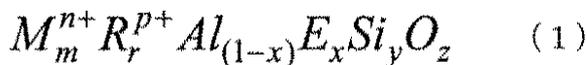
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 U Z M-1 2 及び U Z M-1 2 H S で特定される結晶性アルミノシリケートゼオライト組成物、該組成物を調製するためのプロセス及びそれらを用いるためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも AlO_2 及び SiO_2 の 4 面体単位の 3 次元構造を有し、合成時の状態及び無水換算で元素のモル比で示すと次の式で表される組成を有する微孔結晶性ゼオライトであって、



ここで、M はアルカリ及びアルカリ土類金属で構成される群から選択される少なくとも 1 つの交換性カチオンであり、“m” は M の (Al + E) に対するモル比であって 0 から 0.50 まで変化し、R は第 4 級アンモニウムカチオン、プロトン化アミン、プロトン化ジアミン、プロトン化アルカノールアミン、ジ第 4 級アンモニウムカチオン、4 級化アルカノールアンモニウムカチオン及びそれらの混合物から構成される群より選択される少なくとも 1 つの有機カチオンであって、“r” は R の (Al + E) に対するモル比であって 0.51 から 3.0 までの値を有し、E は Fe、In、Cr、B 及びそれらの混合物で構成される群から選択される 1 つの元素であり、これらの元素は上記 Al の幾分かに置換されるか、又は上記 Al のいずれにも置換されず、“x” は E のモル分率であり、“n” は M の加重平均原子価であって + 1 から + 2 までの値を有し、“p” は R の加重平均原子価であって + 1 から + 2 までの値を有し、“y” は Si の (Al + E) に対するモル比であって 5.5 よりも大きい値から 9 までの値を有し、そして“z” は O の (Al + E) に対するモル比であって次の式で示される値を有しており、

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

そして、少なくとも表Aに示されるd間隔及び相対強度を有するX線回折パターンを有することを特徴とする微孔結晶性ゼオライト。

表A

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.5-7.99	11.78-11.06	m-vs
9.54-10.06	9.26-8.79	w-m
11.5-12.1	7.69-7.31	w-m
13.25-13.79	6.68-6.42	w-vs
15.35-15.95	5.77-5.55	w-m
16.47-16.99	5.38-5.21	w-m
19.33-19.8	4.59-4.48	m-vs
20.45-20.96	4.34-4.23	w-m
21.31-21.83	4.17-4.07	w-m
23.2-23.9	3.83-3.72	m-vs*
23.55-24.25	3.77-3.67	s-vs*
24.55-25.3	3.62-3.52	m-vs
26.85-27.6	3.32-3.23	w-m
28.15-28.85	3.17-3.09	w-m
31.22-31.94	2.86-2.8	m-vs
33.37-34.15	2.68-2.62	w-m
36.05-36.49	2.49-2.46	w-m*
36.36-36.71	2.47-2.45	w-m*

*隣り合ったピークは、まとめて1つのピークと見なしてもよい

【請求項2】

Mがナトリウム、カリウム、ストロンチウム、バリウム及びそれらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項1記載のゼオライト。

【請求項3】

Rがテトラプロピルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、ヘキサメチルアンモニウムカチオン、テトラメチレンビス(トリメチルアンモニウム)カチオン、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン及びそれらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項1又は2記載のゼオライト。

【請求項4】

さらに、ゼオライトが15~50nmの平均直径を有する結晶子で構成されることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のゼオライト。

【請求項5】

さらに、ゼオライトが球状形状を有する結晶子で構成されることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のゼオライト。

【請求項6】

炭化水素を、炭化水素転化条件下で、請求項1~5のいずれかに記載の微孔結晶性ゼオライトから構成される触媒複合物と接触させ、転化生成物を生成するステップによって構成される炭化水素転化プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、UZM-12及びUZM-12HSで特定される結晶性アルミノシリケートゼオライト組成物、該組成物を調製するためのプロセス、及びそれらを用いた炭化水素転

10

20

30

40

50

化プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、微孔性であって、頂点を共有する AlO_2 及び SiO_2 の四面体から形成される負の電荷を帯びたフレームワークから成る結晶性アルミノシリケート組成物である。負のフレームワーク電荷は、通常、細孔内に存在するカチオンによって均衡される。天然に生じるものと合成されるものの両方の数多くのゼオライトが、種々の産業上のプロセスで用いられる。ゼオライトは、均一な大きさの細孔開口部を有すること、大きなイオン交換容量を有すること、及び恒久的なゼオライト結晶構造を構成するいずれの原子をも大きく移動させることなく、結晶の内部空隙全体にわたって分散される吸着相を可逆的に脱着する能力があること、によって特徴付けられる。

10

【0003】

オフタイト (OFF) 及びエリオナイト (ERI) は、かつては同じ構造を有すると考えられていた天然のゼオライトである。Nature, 214, 1005-1006 (1967)における、この2つの鉱物の単結晶電子線回折による研究によって、OFF及びERIのA及びB軸は同一であるが、ERI構造のC軸はOFFのその2倍の長さであることが明らかとなった。また前記研究によって、米国特許第2,958,952号によって初めて開示された合成ゼオライトTが、これら2つの構造の連晶であることも明らかとなった。

【0004】

その他にも、OFF及びERIの連晶である物質を開示する参考文献が数多く存在する。米国特許第3,699,139号明細書には、ベンジルトリメチルアンモニウムイオンを用いて、OFF/ERIの連晶を合成する方法が開示されている。米国特許第4,086,186号明細書には、コリンを用いて、ZSM-34 (連晶) を合成する方法が開示されている。M.L. Occelliらによる、Zeolites, Vol. 7, 265-271 (1987)には、テンプレート指定DABCO (I) 及びDABCO (II) を用いて、OFF/ERI連晶ゼオライトを合成する方法が開示されている。別の研究者による、DABCO (I) 及びDABCO (II) によって調製 (Occelliらの方法を利用) した物質の電子線回折調査では、これらの物質が実質的に無欠陥のエリオナイトであることが示された。Studies in Surface Science and Catalysis, 28, 429, Y. Murakami, A. Iijima and J. W. Ward eds., Elsevier, New York, N. Y. 1986を参照のこと。これらのエリオナイト物質のSi/Al比は、Occelliの引例においても見られる、5.5であるとされた。さらにもう1つの研究において、Si/Al = 4であるTMA-Na-K エリオナイトが報告されている (Zeolites, (1986) 6, 474-483)。またエリオナイト型ゼオライトが、高アルカリ溶液相反応混合物からも調製され、Na-K-TMA系で最大のSi/Al比4.25が得られた (Studies in Surface Science and Catalysis (1985) 24, 105-110)。最後に、米国特許第4,503,023号明細書には、既知の鉱物性エリオナイト及びその合成類似化合物、ゼオライトTより珪酸性の強い形態である、LZ-220なる名称のゼオライトが開示されている。そのSi/Al比は4よりも大きい値であるとされている。しかし、前述のようにゼオライトTはエリオナイト及びオフタイトの連晶であって、LZ-220は純粋なエリオナイトではない。

20

30

【発明の開示】

【0005】

本発明者等は、Si/Al比が5.5よりも大きい実質的に純粋なエリオナイトの合成に成功した。この調製には、アルカリ又はアルカリ土類カチオンがAlに対してサブ正規組成量分が存在する、主要な電化平衡カチオンとしての有機テンプレートを用いる。また発明者等は、結晶の形状を修正して、エリオナイト鉱物及びその周知の合成類似化合物両方の針状形状に対して、15~50nmの球状形状の結晶を得ることに成功した。

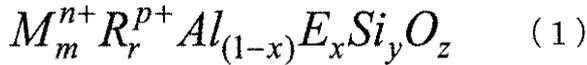
40

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明者等は、UZM-12と称される一連の新しいゼオライトを合成した。UZM-12ゼオライトは、その合成時の形態、かつ無水換算で次の式によって表される組成を有している。

50



ここでMは交換可能なカチオンを表し、アルカリ及びアルカリ土類金属で構成される群から選択される。Mカチオンの具体例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム及びそれらの混合物などである。この内カリウムが好ましい。M対(AI+E)のモル比である“m”の値は、0~0.50の範囲で変化し、Rは、第4級アンモニウムカチオン、プロトン化アミン、プロトン化ジアミン、プロトン化アルカノールアミン、ジ第4級アンモニウムカチオン、4級化アルカノールアンモニウムカチオン及びそれらの混合物で構成される群から選択される少なくとも1つの有機アンモニウムカチオンであって、R対(AI+E)のモル比である“r”の値は、0.51~3.0の範囲で変化し、Mの加重平均原子価である“n”の値は、+1~+2の範囲で変化し、有機カチオンの加重平均原子価である“p”の値は、+1~+2の値を有しており、Eは、前記フレームワーク内に存在していて、ガリウム、鉄、ホウ素、クロミウム、インジウム及びそれらの混合物で構成される群から選択される元素であって、Eのモル分率である“x”の値は、0~1.0の範囲で変化し、Si対(AI+E)の比率は、5.5より大きい値から9までの範囲で変化する“y”によって表され、またO対(AI+E)のモル比は“z”で表され、次の式によって示される値を有している。

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

Mが1つのみの金属である場合、加重平均原子価は前記1つの金属の原子価、つまり+1価あるいは+2価である。しかし、2つ以上のM金属が存在した場合、総量は、次式で示される。

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+} + \dots$$

そして加重平均原子価“n”は次の式によって表される。

$$n = \frac{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 \dots}$$

【0007】

同様に、R有機カチオンが1つのみ存在する場合、加重平均原子価は単一Rカチオンの原子価、つまり+1価あるいは+2価である。2つ以上のRカチオンが存在する場合は、Rの総量は次の式で表される。

$$R_r^{p+} = R_{r1}^{(p1)+} + R_{r2}^{(p2)+} + R_{r3}^{(p3)+} + \dots$$

そして加重平均原子価“p”は次の式で表される。

$$p = \frac{p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2 + p_3 \cdot r_3 + \dots}{r_1 + r_2 + r_3 \dots}$$

【0008】

これらのアルミノシリケートゼオライトは、M、R、アルミニウム、状況に応じてE及びシリコンの反応源を水系媒体内で合成することによって調製される反応混合物の水熱結晶化(hydrothermal crystallization)によって調製される。その結果、アルミニウム供給源は、アルミニウムアルコキシド、沈澱アルミナ、水酸化アルミニウム、アルミニウム塩及びアルミニウム金属などである。アルミニウムアルコキシドの具体的な例は、アルミ

10

20

30

40

50

ニウムオルトsec - ブトキシド及びアルミニウムオルトイソプロポキシドなどである。シリカの供給源は、テトラエチルオルトシリケート、ヒュームド・シリカ、沈降シリカ及びコロイダル・シリカなどである。M金属の供給源は、ハロゲン化塩、硝酸塩、酢酸塩及び各アルカリあるいはアルカリ土類金属の水酸化物などである。具体的に言うと、M金属は、有機アンモニウム水酸化物供給源及びシリカ供給源内の不純物として存在している場合がある。E成分の供給源は、アルカリホウ酸塩、ホウ酸、沈殿オキシ水酸化ガリウム、硫酸ガリウム、アルカリガレート、硫酸第2鉄、塩化第2鉄、塩化クロム、硝酸クロム、塩化インジウム及び硝酸インジウムなどである。Rは、少なくとも1つの有機アンモニウムカチオン、又は以下のような有機アンモニウムカチオンの組み合わせである。Rが第4級アンモニウムカチオン又は4級化アルカノールアンモニウムカチオンである場合、その供給源は水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物及びフッ素化合物である。具体例としては、水酸化ジエチルジメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、臭化ヘキサメトニウム、水酸化ヘキサメトニウム、水酸化メチルトリエチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム及び水酸化テトラプロピルアンモニウムなどを含む。またRの供給源は、加水分解で部分的に有機アンモニウムカチオンに転化する中性アミン、ジアミン、及びアルカノールアミンである。具体例としては、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、及びN,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミンがある。

10

【0009】

特殊な例においては、アルミノシリケート原液の形態の試薬を用いることもできる。これらの溶液は、1つ又は複数の有機アンモニウム水酸化物、及び処理されて澄明な均質溶液を形成するシリコン及びアルミニウムの供給源によって構成される。この溶液は、シリコン及びアルミニウムの別々の供給源に由来するゼオライト反応混合物には通常出現しないアルミノシリケート種を含んでいる。前記試薬は、通常は無アルカリ性、あるいはシリコン、アルミニウム、及び有機アンモニウム水酸化物供給源から生じる不純物レベルのアルカリを含んでいる。これらの溶液の1つ又は複数、ゼオライト合成に用いることができる。EによってAlを置換する場合、対応するメタロシリケート溶液を合成に用いることもできる。均質なアルミノシリケート溶液は、種々の成分の好ましい供給源である。

20

【0010】

所望の成分の反応源を含む反応混合物は、酸化物のモル比という点に関して次のような式に表すことができる。

30



式中において、“a”は、0~1.25の範囲の値を有し、“b”は、2~120の範囲の値を有し、“d”は、8~60の範囲の値を有し、“c”は、0~1.0の範囲の値を有し、そして“e”は、40~9,000の範囲の値を有し、また“n”及び“p”については前述のとおりである。前記反応混合物は、自生圧力下の密閉した反応容器内で、80~200の温度、好ましくは125~175の温度で、1~40日、好ましくは2~10日間といった条件を含む反応条件下で反応させられる。結晶化が完了した後、固体生成物はろ過あるいは遠心分離などの手段によって不均一混合物より分離され、脱イオン水によって洗浄された後、最大100までの大気温度下で乾燥させられる。

40

【0011】

UZM-12結晶性ゼオライトは、少なくともSiO₂及びAlO₂四面体単位の三次元フレームワーク構造によって特徴付けられる。M/Al比などのパラメータに基づいて、得られたUZM-12ゼオライトは種々の結晶サイズ及び形状を有する。従って、M/Al比が低い場合、例えば1:1のような場合、球状の形状を有し、結晶サイズが15~50nmの範囲内である結晶が得られる。これらのゼオライトは、それらのX線回折パターンによってさらに特徴付けられる。このX線回折パターンは、少なくとも、表Aに示されるd間隔及び相対強度を有する回折線を有しているという点で特徴がある。

50

表A

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.5-7.99	11.78-11.06	m-vs
9.54-10.06	9.26-8.79	w-m
11.5-12.1	7.69-7.31	w-m
13.25-13.79	6.68-6.42	w-vs
15.35-15.95	5.77-5.55	w-m
16.47-16.99	5.38-5.21	w-m
19.33-19.8	4.59-4.48	m-vs
20.45-20.96	4.34-4.23	w-m
21.31-21.83	4.17-4.07	w-m
23.2-23.9	3.83-3.72	m-vs*
23.55-24.25	3.77-3.67	s-vs*
24.55-25.3	3.62-3.52	m-vs
26.85-27.6	3.32-3.23	w-m
28.15-28.85	3.17-3.09	w-m
31.22-31.94	2.86-2.8	m-vs
33.37-34.15	2.68-2.62	w-m
36.05-36.49	2.49-2.46	w-m*
36.36-36.71	2.47-2.45	w-m*

*隣り合ったピークは、まとめて1つのピークと見なしてもよい

10

20

【0012】

合成直後、ゼオライトは交換性あるいは電荷平衡カチオンをその細孔に有している。これらの交換性カチオンは他のカチオンと交換され、あるいは有機カチオンの場合は、制御された条件下で加熱することにより除去される。イオン交換には、ゼオライトを、交換条件において所望のカチオン（モル過剰）を含む溶液と接触させる過程も含まれる。交換条件とは、15 ~ 100 の温度及び20分~50時間の時間を含んでいる。焼成条件は、300 ~ 600 の温度及び2~24時間処理する条件を含んでいる。

【0013】

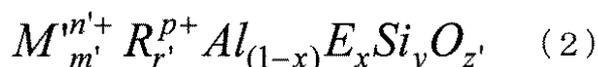
ゼオライトのアンモニウム型を提供する、有機カチオンを除去するための特別の処理は、アンモニア焼成である。アンモニア雰囲気での焼成によって、有機カチオンは、推定上、アンモニアによって中和され、アンモニウムカチオンを形成するプロトン型に分解できる。その結果生じたゼオライトのアンモニウム型はさらにイオン交換され、その他の任意の所望の型とすることができる。アンモニア焼成条件には、アンモニア雰囲気において、250 ~ 600 の温度、より好ましくは250 ~ 450 の温度で、10分~5時間加熱するといった条件が含まれる。必要に応じて前記処理は、前記アンモニア雰囲気中での総時間が5時間を超えないように、この温度範囲内で複数の段階に分けて行うことができる。500を超える場合は、前記処理はより短く、30分未満、より好ましくは約5~10分でとり行われる。500以上の温度で焼成時間を延長すると、所望のアンモニウムイオン交換に伴って、意図せぬ脱アルミニウム化作用を引き起こし、そして殆どの有機アンモニウムテンプレートは低温度下で容易に分解してしまうため、焼成が不必要に荒くなってしまう。

30

40

【0014】

UZM-12のイオン交換型は、次の実験式によって表すことができる。



式中において、R、x、y及びEは前述したとおりであり、“m'”は0~3.5の範囲の値を有し、“M'”は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属（例えばランタン、セリウム等）、水素イオン、アンモニウムイオン及びそれらの混合物で構成される群が

50

ら選択されるカチオンである。“n'”は、“M'”の加重平均原子価であって、1～3の範囲で変化する。“r'”は0～3.5の範囲の値を有し、 $r' + m' > 0$ であり、また“p”はRの加重平均原子価であって、+1～+2の範囲で変化する。“z'”の値は、次の式によって表される。

$$z' = (m' \cdot n' + r' \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

【0015】

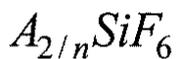
式(2)によって表されるUZM-12ゼオライトを、アルミニウムを除去するためにさらに処理し、必要に応じてシリコンを挿入してSi/Al比を高め、ゼオライトの酸性度及びイオン交換特性に修正を加えることも可能である。これらの処理には、a)フルオロシリケート溶液又はスラリーと接触させる、b)焼成又は蒸気処理し、酸抽出又はイオン交換がその後に続く、c)酸抽出、又はd)これらの処理の任意の順での任意の組み合わせが含まれる。

10

【0016】

フルオロシリケート処理は当業界で周知であり、米国特許第4,711,770号明細書をフルオロシリケート塩でゼオライトを処理するプロセスが述べられているとして引用する米国特許第6,200,463 B1号明細書に述べられている。両特許とも、それら全体で参照として組み込まれている。この処理のための通常の方法は、ゼオライトを、20～90の温度で、アンモニウムフルオロシリケート(AFS)等のフルオロシリケート塩を含む溶液又はスラリーと接触させるといった条件である。前記フルオロシリケート塩は、2つの目的のために存在する。まずアルミニウム原子をフレームワークから除去し、(前記アルミニウムに代わって)フレームワーク内に挿入される付加シリコンの源を提供する。使用可能なフルオロシリケート塩は、次の一般式によって表される。

20



ここで、nはAの原子価であって、Aは NH_4^+ 、 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^+ 、 U^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Rb^+ 、 Ag^+ 、 Sr^{2+} 、 Tl^+ 、及び Zn^{2+} から成る群より選択されるカチオンである。アンモニウムフルオロシリケートは、その水への実質的溶解性のため、そしてゼオライトと反応して水溶性の副生塩、つまり $(NH_4)_3AlF_6$ を形成するため最も好適である。

30

【0017】

前記フルオロシリケート塩を、水溶液またはスラリーの形態のUZM-12ゼオライトと、3～7の範囲のpHで接触させる。この溶液を、前記フレームワークアルミニウム原子が十分な割合で除去され、シリコン原子と置き換えられて出発UZM-12ゼオライトのフレームワーク(結晶性)構造の少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%が維持されるように、追加的にまたは継続的にゆっくりとした速度でゼオライトと接触させる。本発明のプロセスを実施するために必要となるフルオロシリケートの量は大きく変化するが、少なくとも出発ゼオライト100グラムあたりフルオロシリケート塩0.0075モルの範囲内である。一旦反応が完了すると、生成ゼオライトUZM-12HSは、ろ過処理などの従来技術によって分離される。UZM-12HSという用語は、通常、1つ又は複数の処理を経由することによってアルミニウムを除去し、また必要に応じてフレームワーク内にシリコンを挿入したUZM-12ゼオライトを表すために用いられる。UZM-12HSは、UZM-12の構造を有している。

40

【0018】

いずれかの特定の理論への限定を意図するものではないが、アルミニウムを除去してシリコンを挿入するプロセスは2つのステップで進行するように見え、ここでアルミニウム抽出ステップは、制御されるのでない限りは、非常に素早く進み、一方シリコン挿入は比較的ゆっくり進む。シリコン置換が行われずに脱アルミニウム化が過剰に進行した場合、

50

前記結晶構造は著しく劣化し、最終的に崩壊する。通常、ゼオライトと接触するフルオロシリケート溶液のpHが3～7の範囲内で増加し、そして反応系におけるフルオロシリケートの濃度が減少すると、アルミニウム抽出の比率は減少する。pHの値が3未満の場合、結晶性の劣化が著しく、一方pHの値が7よりも大きくなると、シリコン挿入の速度が著しく下がってしまう。また反応温度を上昇させると、シリコン置換の速度も上昇する傾向がある。反応温度を上昇させると、前記溶液のpHよりも脱アルミニウム化の効果が下がるといことが分かった。従って、pHは脱アルミニウム化を制御する手段、一方温度は置換速度を制御する手段であると考えることができる。

【0019】

理論上は、当然のこととして溶液のpHが、フルオロシリケートを用いた所望の反応とは別にUZM-12ゼオライト構造上に生じる過度の破壊的变化を防ぐことができるほど十分に高いならば、用いられる水溶液中のフルオロシリケート塩の濃度には下限は無い。フルオロシリケート塩をゆっくりと加えることによって、結果として結晶構造の破壊を伴うような過度のアルミニウム抽出が生じる前に、フレームワークへのシリコン挿入に必要なだけの適度な時間をとることが可能となる。通常、効果的な反応温度は10～99、好ましくは20～95の範囲であるが、125以上の温度及び0の温度でも実施は可能である。

10

【0020】

当然、使用される水溶液中のフルオロシリケート塩の最大濃度は、温度、pH要素と関連し、またゼオライトと溶液間の接触時間、そしてゼオライトとフルオロシリケート塩の相対的比率とも相互に関連する。フルオロシリケート塩の濃度が、リットル当たり 10^{-3} モルからその飽和状態までの溶液を使用することも可能であるが、リットル当たり0.05～2.0モルの範囲の濃度の溶液を使用することが望ましい。さらに前述したように、フルオロシリケート塩のスラリーを使用することもできる。前述の濃度の値は溶液に関してのものであり、水中の塩のスラリーに含まれるフルオロシリケート塩の総量に当てはまるものではない。ごく微量の水溶性フルオロシリケート塩でも、水に懸濁させ試薬として用いることが可能であり、未溶解固形物をゼオライトとの反応において消費される溶解性分子種と置換することも可能である。追加されるフルオロ塩の量の最小値は、少なくともゼオライトから除去されるアルミニウムの最小モル比率と等しいのが望ましい。

20

【0021】

大量のシリコン原子が置換される、つまり $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比率が100%よりも増加する場合、結晶性の劣化を最小限化するためにプロセスを複数のステップに分けて実施するのが望ましいことが分かった。フレームワーク内に置換されるシリコンの量は大幅に増加(100%を超える増加)するので、実際は、結晶構造の過度の劣化を防ぐために、プロセスを2つまたはそれ以上のステップに分けて実施することが必要となる。つまり、フルオロシリケート塩との接触は、1つのステップにおいて所望の量のシリコンを置換するために必要とされるよりも低い濃度のフルオロシリケート塩を用いて、2つまたはそれ以上のステップに分けて実施される。各フルオロシリケート処理の後、前記生成物を洗浄し、フッ化物及びアルミニウムを除去する。また、湿潤ゼオライト生成物の取り扱いを容易にするために、各処理の間にゼオライトを50で乾燥させてもよい。

30

40

【0022】

本発明のもう1つの実施の形態として、アルミニウムの幾分かをフレームワークより除去し、それによって本発明のUZM-12HSゼオライトが提供されるようにするため、UZM-12出発ゼオライトを酸と接触させる処理(酸抽出)が挙げられる。酸によってアルミニウムをフレームワークから抽出することが可能であることは知られているが、結果として生じた生成物とその結晶性の実質的部分を維持するのかどうか、またはその構造が崩壊して結果的に非結晶性物質となるのかどうかは予測ができない。

【0023】

酸抽出を行う際に用いられる酸には、鉱酸、カルボン酸及びそれらの混合物等がある。これらの例として、硫酸、硝酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、クエン酸、シュウ酸

50

等がある。用いられる酸の濃度は決定的に重要な意味合いは持たないが、1重量%~80重量%酸、好ましくは5重量%~40重量%酸の範囲であると都合がよい。酸抽出の条件には、10分~24時間の時間、10~100の温度、といった条件も含まれる。一旦酸で処理されると、処理されたUZM-12ゼオライトをろ過処理などの方法で分離し、脱イオン水で洗浄し、最大100までの大気温度下で乾燥させる。

【0024】

酸抽出より得られる脱アルミニウム化の効果の程度は、出発UZM-12のカチオン型によって、そして抽出が行われる際の酸濃度、時間及び温度によって決まる。例えば、出発UZM-12に有機カチオンが含まれている場合、脱アルミニウム化の効果の程度は、有機カチオンが除去されたUZM-12と比較すると僅かである。これは、もし脱アルミニウム化の作用がUZM-12の表面でのみ生ずるよう意図される場合には好適である。前述したように、有機カチオン除去のための好適な方法としては、焼成、アンモニア焼成、蒸気処理及びイオン交換がある。焼成、アンモニア焼成及びイオン交換の条件は前述したとおりである。蒸気処理の条件には、400~850の温度下、1~100%の蒸気濃度で10分~48時間といった条件、好ましくは500~600の温度下、5~50%の蒸気濃度で1~2時間といった条件が含まれる。

10

【0025】

なお強調すべきこととして、焼成及び蒸気処理の両処理は有機カチオンを除去するのみならず、ゼオライトを脱アルミニウム化する作用も併せ持つ。従って、脱アルミニウム化のための代替的实施の形態として、酸抽出が後に続く焼成処理及び酸抽出が後に続く蒸気処理が挙げられる。また脱アルミニウム化のためのさらにもう1つの実施の形態として、出発UZM-12ゼオライトを焼成または蒸気処理し、その後イオン交換処理が続くといった処理が挙げられる。勿論、酸抽出をイオン交換と同時に、その前またはその後に行うことも可能である。

20

【0026】

イオン交換条件は前述した条件と同じ、つまり15~100の温度及び20分~50時間の時間といった条件である。イオン交換は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、水素イオン、アンモニウムイオン及びそれらの混合物から成る群より選択されるカチオン(M1')から成る溶液を用いて行われる。このイオン交換を行うことによって、M1カチオンは第2のまたは異なるM1'カチオンと交換される。好ましい実施の形態において、蒸気処理または焼成処理ステップ後のUZM-12HS組成物をアンモニウム塩から成るイオン交換溶液と接触させる。アンモニウム塩の例は、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、及び酢酸アンモニウム等である。溶液を含んだアンモニウムイオンは、必要に応じて硝酸、塩化水素、硫酸及びそれらの混合物などの鉱酸を含む。前記鉱酸の濃度は、H⁺対NH₄⁺比を0~1とするのに必要なだけの量である。このアンモニウムイオン交換は、蒸気処理及び/又は焼成処理の後の、細孔内に存在する任意のデブリの除去を補助する。

30

【0027】

これまで述べたことから明らかなように、有効なプロセスの条件に関して、脱アルミニウム化プロセスを通じてゼオライトの結晶構造の完全性がほぼ維持され、またゼオライトがその元の結晶化度の少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも90%に維持されることが望ましい。出発物質の結晶化度に対する生成物の結晶化度を評価する簡便な方法は、それらの各X線粉末回折パターンのd間隔の相対強度を比較することである。前記の条件を前提とした任意の装置において出発物質のピーク強度の合計を標準として用い、続いて生成物の対応するピーク強度と比較する。例えばモレキュラーシーブ生成物のピークの高さの合計が出発ゼオライトのピーク強度の合計値の85%である場合は、85%の結晶化度が維持されたことになる。実際には、この目的のためのピークの一部のみ、例えば最高ピークの5または6を利用するのが一般的である。結晶化度維持のその他の目安は、表面積及び吸収容量である。これらの試験は、置換金属が著しく変化、例えば試料によるX線吸収が増加する場合、またはピークが脱アルミニウム化のプロセ

40

50

スなどにおいて実質的に変化する場合に好適である。

【0028】

前述の脱アルミニウム処理のいずれかを経過した後、UZM-12HSは、通常乾燥させられ、以下に示すような色々なプロセスで用いられる。本発明者等は、前記UZM-12HSの性質が、1つまたは複数の追加処理によってさらに改質が可能であることを発見した。これらの処理には蒸気処理、焼成処理、またはイオン交換が含まれ、個別にまたは任意の組み合わせで行うことができる。これらの組み合わせのいくつかの例を以下に示す（これらに限定はされない）。

蒸気処理	焼成処理	イオン交換；
焼成処理	蒸気処理	イオン交換；
イオン交換	焼成処理	蒸気処理；
イオン交換	蒸気処理	焼成処理；
蒸気処理	焼成処理；	

10

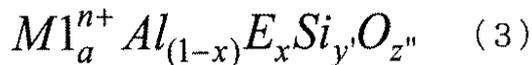
【0029】

必ずしもその結果が等しくなるとは限らないが、前述の脱アルミニウム処理を任意の順序で組み合わせ、本発明のゼオライトを提供することも可能である。なお強調すべきこととして、処理の特定の順序、例えばAFS、酸抽出、蒸気処理、焼成処理、その他を必要な回数繰り返し、所望の性質を得ることも可能である。勿論、1つの処理を繰り返しその他の処理を繰り返さない、例えば蒸気処理または焼成処理等を行う前にAFSを2回以上繰り返すということも可能である。最後に、処理の順序及び/又は反復は、最終的なUZM-12HS組成物の性質を決定する。

20

【0030】

前記のように調製されたUZM-12HSは、無水換算で次の実験式によって表される。



ここでM1は、アルカリ、アルカリ土類金属、希土類金属、アンモニウムイオン、水素イオン及びそれらの混合物から成る群より選択される少なくとも1つの交換性カチオンであり、aはM1対(Al+E)のモル比であって0.01~50の範囲で変化し、nはM1の加重平均原子価であって+1~+3の値を有し、Eは、ガリウム、鉄、ホウ素、クロミウム、インジウム及びそれらの混合物から成る群より選択される元素であり、xはEのモル分率であって0~1.0の範囲で変化し、y'はSi対(Al+E)のモル比であって5.75よりも大きい値からほぼ純粋なシリカまでの範囲で変化し、そしてz''はO対(Al+E)のモル比であって、次の式によって定められる値を有する。

30

$$z'' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y') / 2$$

ほぼ純粋なシリカとは、殆ど全てのアルミニウム及び/又はE金属がフレームワークより除去されたということの意味する。全てのアルミニウム及び/又はE金属を除去するのは事実上不可能であることはよく知られている。数に関して、y'が少なくとも3,000、好ましくは10,000そして最も好ましくは20,000の値を有している場合、ゼオライトはほぼ純粋なシリカである。従ってy'の値の範囲は、5.75から3,000までの範囲、好ましくは10より大きい値から3,000までの範囲、5.75から10,000までの範囲、好ましくは10より大きい値から10,000までの範囲、そして5.75から20,000までの範囲、好ましくは10より大きい値から20,000までの範囲である。

40

【0031】

ゼオライト出発物質の比率またはここで用いられるゼオライト生成物の吸着能等を特定する際、特に明記しない限りゼオライトの『無水状態』を意図する。ここで『無水状態』という用語は、物理吸着及び化学吸着水の両方を実質的に有していないゼオライトを指す

50

用語として用いられる。

【0032】

本発明のゼオライト（UZM-12及びUZM-12HSの両方）は、分子サイズ（運動直径）又は分子種の極性の度合いに基づいて、分子種の混合物を分離させることができる。分子種の分離が分子サイズに基づく場合、分離は、結晶内空間に入り込む小さな分子種によって、一方でより大きな種を排除しながら行われる。酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等の色々な分子の運動直径が、D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons (1974) p. 636に述べられている。UZM-12は、プロパン-プロピレンの分離に適用することも可能である。

【0033】

本発明の結晶性微孔性組成物（UZM-12及びUZM-12HSの両方）は、合成直後、焼成後、又は前述の処理の内のいずれかの処理の後、炭化水素転化プロセスにおける触媒としてまたは触媒担持体として用いることができる。炭化水素転化プロセスは当業界においてよく知られたプロセスであり、開環、分解、水素化分解、芳香族化合物及びイソパラフィン両方のアルキル化、異性化、重合、改質、脱ろう、水素化、脱水素化、トランスアルキル化、脱アルキル化、水和、脱水、水素処理、水素化脱窒素処理、水素化脱硫処理、メタン生成及び合成ガスシフト工程が含まれる。これらのプロセスにおける具体的な反応条件及び用いられる供給原料のタイプについては、参照として組み込まれる米国特許第4,310,440号明細書及び同4,440,871号明細書に述べられている。

【0034】

開環プロセスには、開環工程又は環状パラフィンを非環状パラフィンに開裂させる工程が含まれる。開環プロセスに用いられる供給原料は、 $C_5 \sim C_6$ 脂肪族環、すなわちナフテン環を含む任意の供給原料である。ナフサ供給原料は、その内に含まれる芳香族、ナフテン及びパラフィン成分の量にかなりのばらつきがある。この供給ストリームを、200 ~ 600の温度、20,684kPag (3,000psig) までの、好ましくは1,379kPag (200psig) ~ 13,790kPag (2,000psig) の大気圧、 $0.1 \sim 30 \text{hr}^{-1}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \text{hr}^{-1}$ の液空間速度、及び $0.1 \sim 30$ 、好ましくは $1 \sim 10$ の H_2/HC （炭化水素）比といった条件を含む開環条件下で触媒と接触させる。

【0035】

水素化分解の条件として、通常、204 ~ 649（ $400^\circ F \sim 1,200^\circ F$ ）の範囲、好ましくは316 ~ 510（ $600^\circ F \sim 950^\circ F$ ）の範囲の温度、という条件が含まれる。反応圧は、24,132kPag (3,500psig) までの大気圧の範囲内、好ましくは1,379 ~ 20,685kPag (200 ~ 3,000psig) の範囲内である。接触時間は、通常 $0.1 \text{hr}^{-1} \sim 15 \text{hr}^{-1}$ の範囲内、好ましくは $0.2 \text{hr}^{-1} \sim 3 \text{hr}^{-1}$ の範囲内の液空間速度（LHSV）に対応する。水素循環速度は、178 ~ 8,888std. m^3/m^3 （供給量1バレルあたり50,000標準立方フィート（scf））の範囲内、好ましくは355 ~ 5,333std. m^3/m^3 （供給量1バレルあたり2,000 ~ 30,000scf）の範囲内である。好適な水素処理の条件は、通常、前述の水素化分解条件の広範な範囲内である。

【0036】

前記反応帯域の流出液は通常、触媒床から除去され、部分的濃縮そして気液分離処理され、続いて分画されてその種々の成分を回収する。水素、そして必要であれば前記の非転換重質物質の幾分か又は全てを反応器に再循環させる。あるいは、二段階流方式を用いる。この場合前記非転換物質は通過して第2反応器へと供給される。本発明の触媒は、前記プロセスの1つの段階のみにおいて、または両方の反応器の段階において用いられる。

【0037】

接触分解プロセスは、ガスオイル、重質ナフサ、脱瀝原油残留物等の供給原料を使用し、UZM-12組成物によって実施するのが好ましく、この場合ガソリンが主に好適な生成物となる。温度条件として454 ~ 593（ $850^\circ \sim 1,100^\circ F$ ）、液空間速度の値として $0.5 \sim 10 \text{hr}^{-1}$ 、そして圧力条件として0 kPag ~ 345kPag (0 ~ 50psig)、であるのが望ましい。

【0038】

芳香族化合物のアルキル化は通常、芳香族化合物、特にベンゼンをモノオレフィン ($C_2 \sim C_{12}$) と反応させ、直鎖アルキル置換芳香族化合物を生成する処理を含んでいる。前記プロセスは、芳香族化合物：オレフィン（例えばベンゼン：オレフィン）比が5：1～30：1、液空間速度が $0.3 \sim 6 \text{ hr}^{-1}$ 、温度が $100 \sim 250$ 、そして圧力が $1,379 \text{ kPag} \sim 6,895 \text{ kPag}$ ($200 \sim 1,000 \text{ psig}$) の条件下において実施される。また使用装置のさらなる詳細については、参照として組み込まれる米国特許第4,870,222号明細書に述べられている。

【0039】

オレフィンを用いてイソパラフィンをアルキル化し、内燃機関用燃料成分として好適なアルキレートを生成する処理は、 $-30 \sim 40$ の温度下、常圧 $\sim 6,895 \text{ kPag}$ ($1,000 \text{ psig}$) までの圧力、そして $0.1 \sim 120 \text{ hr}^{-1}$ の重量時空間速度 (WHSV) で実施する。パラフィンアルキル化の詳細については、参照として組み込まれる米国特許第5,157,196号明細書及び同5,157,197号明細書に述べられている。

10

【0040】

アルキル芳香族化合物の塩基性触媒側鎖アルキル化、アルドール縮合、オレフィン二重結合異性体化及びアセチレンの異性体化、アルコール脱水素化、そしてオレフィン二量体化、オリゴマー化、そしてアルコールのオレフィンへの転化などその他の反応もこれらの結晶性微孔性組成物によって触媒することができる。これらの物質の適切にイオン交換された型は自動車あるいは産業排ガス・ストリーム内の NO_x の N_2 への還元を触媒することができる。これらのプロセスで用いることができる反応条件と供給原料のタイプの一部は、米国特許第5,015,796号明細書とH. Pines, THE CHEMISTRY OF CATALYTIC HYDROCARBON CO
NVERSIONS, Academic Press (1981) pp. 123-154、及び本明細書に含まれている文献に記載されている。

20

【0041】

以下の実施例（及び前の表）で示されるX線パターンは標準的なX線粉末回折技術を用いて得られたものである。放射線源は45kV及び35maで作動される高強度X線チューブである。適切なコンピュータ技術によって銅Kアルファ放射から回折パターンを得た。フラットな圧縮粉末サンプルを1分あたり 2° (2°) の割合で 2° から 70° (2°) の範囲で連続的に走査した。 2° で示される回折ピークの位置で平面内スペーシング (d) をオングストローム単位で得たが、この場合とはデジタル化されたデータで観察されるブラッグ角度である。強度は、バックグラウンドを差し引いた後の回折ピークの積分面積で判定し、 I_0 は最も強い線あるいはピークであり、 I は他の各ピークの強度を示している。

30

【0042】

この技術分野の当業者であれば理解しているように、パラメータ 2° の判定は人と機械の両方による誤差を受け、組み合わされると、各報告された 2° 値に対して約 ± 0.4 、そしてナノ結晶性物質に関して報告された値に対して最大 ± 0.5 の不確実性をもたらす場合がある。この不確実性はもちろん 2° の値から計算されるd間隔の報告された値にも示される。こうした不正確さはこうした技術では一般的であり、本結晶性物質のそれぞれを相互から、さらには先行技術の組成物から差別化する上では十分ではない。報告されたX線パターンのいくつかにおいては、d間隔の相対強度は、それぞれ非常に強い、強い、中間及び弱いを、 v 、 s 、 m 及び w の表記で示している。 $100 \times I/I_0$ で示すと、 $w = 0-15$ 、 $m = 15-60$ 、 $s = 60-80$ 、そして $v = 80-100$ である。いくつかの場合、合成された生成物の純度はそのX線粉末回折パターンを参照して評価される。従って、例えば、試料が純粋であると述べられるならば、それは、試料のX線パターンに結晶性不純物に起因する線がない、ということのみを意図しているのであって、非結晶性物質が存在していない、ということも意図しているのではない。

40

【0043】

本発明をより十分に説明するために、以下の実施例を示す。なお、これらの実施例は説明の目的のみで示されるのであって、添付の特許請求の範囲に詳しく述べられる本発明の広い範囲に過度な制限を設けることを意図したものではない。

50

【実施例 1】

【0044】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+%)123.0g、水酸化テトラエチルアンモニウム溶液(TEAOH,35%)1344.6g及び脱イオン水797.0gを混合することによってアルミノシリケート溶液を調製した。この溶液に、1200.0gのコロイド状シリカ(Ludox™(登録商標)AS-40,40%SiO₂)を加えた。この反応混合物を1時間均一化させて、95の温度で3日間熟成させた。この反応混合物を分析したところ、シリコン含量は重量比で6.89%であった。

【0045】

このアルミノシリケート溶液の142.86g部分を54.18gのTEAOH(35%)と混合した。脱イオン水100.0g中に58.30gの臭化ヘキサメトニウムを含む溶液を、このアルミノシリケート混合物にゆっくりと加え、続いて1時間均一化した。この反応混合物を3つの均等な部分に分け、この1つの部分に5.2gの脱イオン水に1.00gの塩化カリウムを溶解させた溶液を滴下し、1時間かけて均一化させ、そしてTeflon™(登録商標)で内張りした6個のオートクレーブに分配した。1つのオートクレーブを125で7日間反応させ、この時点で固体生成物を分離させ、水で洗浄し95で乾燥させた。元素分析によって、この生成物が元素モル比Si/Al=5.94、K/Al=0.41、N/Al=0.81、及びC/N=6.11を含んでいることが示された。粉末X線回折によって、この物質が表1に示される特性線を有しているUZM-12であるということが示された。走査電子顕微鏡(SEM)で調べたところ、この物質は直径が0.2~0.6μの極微小球子であることが示された。この生成物の一部を空気流の下で、520で8時間かけて焼成した。窒素吸着によって、BET表面積が486m²/gであり、孔体積が0.25cc/gであることが示された。

10

20

表 1

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.78	11.36	vs
9.74	9.07	m
11.68	7.57	m
13.50	6.55	m
14.06	6.29	w
15.61	5.67	m
16.68	5.31	m
17.90	4.95	w
19.22	4.61	w
19.54	4.54	s
20.70	4.29	m
21.52	4.13	m
23.50	3.78	vs
23.82	3.73	s
24.80	3.59	vs
27.20	3.28	m
28.34	3.15	m
30.76	2.90	w
31.50	2.84	vs
32.10	2.79	m
33.72	2.66	w
35.56	2.52	w
36.26	2.48	m
36.48	2.46	m
39.68	2.27	w
40.09	2.25	w
40.54	2.22	w
41.32	2.18	w
43.08	2.10	w
43.84	2.06	w
46.10	1.97	w
46.64	1.95	w
48.06	1.89	m
48.78	1.87	w
49.14	1.85	w

10

20

30

【実施例 2】

【0046】

実施例 1 と同様の手順でアルミノシリケート溶液を調製した。元素分析によって、シリコン含量が重量比で6.71%であることが示された。

【0047】

この反応混合物の145.78g部分を53.53gのTEAOH(35%)と混合し、続いてテトラメチレンビス(トリメチルアンモニウム)ジアイオダイド*40 H₂Oの溶液47.15gを加えた。これにKCl*13.78 H₂Oの溶液6.60gを滴下した。均一化させた後、この反応混合物をTeflon™で内張りした4個のオートクレーブに分配した。1つのオートクレーブを125℃まで加熱し、この混合物を自生圧力で5日間反応させた。固体生成物を回収し、脱イオン水で洗浄し、そして95℃で乾燥させた。元素分析によって、前記生成物はSi/Al=6.32、K/Al=0.38、N/Al=0.98、及びC/N=5.0の組成を有することが示された。X線回折による分析に

40

50

よって、この物質がUZM-12であることが示された。特性回折線を表2に示す。このX線回折線はきわめて広範囲にわたり、きわめて微小な結晶子を示している。このことは、この結晶子が100nmよりも格段に小さく、そのため通常のSEMでは観察することができないという事実によって裏づけされる。図1は、このUZM-12の、実施例14におけるUZM-12の大きな結晶サンプルと比較したX線回折パターンを示している。ピークは、小さな結晶子サイズによってその幅が広がっており、2つのピークが1つの広範なピークにまとめられる場合もある。

表2

2- θ	d(Å)	I (%)
7.84	11.26	vs
9.94	8.89	w
11.86	7.46	w
13.64	6.49	m
14.24	6.21	w
15.72	5.63	m
16.78	5.28	w
19.58	4.53	s
20.80	4.27	w
21.72	4.09	m
23.88	3.72	vs
25.16	3.54	s
27.42	3.25	w
28.74	3.10	w
31.80	2.81	s
34.02	2.63	w
36.58	2.45	m

10

20

【実施例3】

【0048】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+%)59.12g、ジエチルジメチル水酸化アンモニウム(DEDMAOH 20%)448.56g及び水672.84gを混合することによってアルミノシリケート溶液を調製し、続いて400.0gのTEOS(98%)を加え、2時間かけて混合した。この混合物中のアルコールを、ロータリーエバポレータを用いて除去した。元素分析によって5.87重量%のシリコン含量が示された。

30

【0049】

このアルミノシリケート溶液の150.0g部分を、26.5gの脱イオン水中に14.09gの臭化ヘキサメトニウムを含む溶液に滴下して混合した。続いてKOH溶液(2.18gのKOHペレットを6.0gの脱イオン水に溶解させた溶液)を攪拌しながら滴下して加えた。この反応混合物をTeflon™で内張りした複数のオートクレーブに分配した。これらのオートクレーブを100、又は125℃まで加熱し、この混合物をそれぞれ7日間、又は5日間反応させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95℃で乾燥させた。

40

【0050】

X線回折による分析によって、前記両生成物がUZM-12であるということが示された。125℃で5日間かけて調製した混合物から分離されたUZM-12の特性線を表3に示す。この生成物はSi/Al=5.83、K/Al=0.34、N/Al=0.91、及びC/N=5.54の組成を有していた。走査電子顕微鏡(SEM)の画像によって、この物質が直径300~500nmのサブミクロンの平坦な円盤であることが示された。この生成物の一部を、空気流下で、550℃で6時間かけて焼成した。窒素吸着によって、BET表面積が554m²/gであり、孔体積が0.24cc/gであることが示された。

表 3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.80	11.33	s
9.90	8.93	m
11.62	7.61	w
13.52	6.54	m
15.60	5.68	w
16.78	5.28	w
17.91	4.95	w
19.50	4.55	m
20.64	4.30	m
21.50	4.13	m
23.46	3.79	vs
23.80	3.74	vs
24.84	3.58	m
27.16	3.28	m
28.30	3.15	m
30.66	2.91	w
31.48	2.84	m
32.02	2.79	w
33.72	2.66	w
36.16	2.48	m
41.17	2.19	w
43.08	2.10	w
43.84	2.06	w
46.08	1.97	w
48.18	1.89	w
50.14	1.82	w

10

20

【実施例 4】

30

【0051】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+)61.17gとDEDMAOH(20%)473.64gとを混合することによってアルミノシリケート溶液を調製した。この混合物に、300.0gのコロイド状シリカ(Ludox™ AS-40,40% SiO₂)を加えた。この反応混合物を1時間均一化させて、続いてTeflon™ボトル内で95℃の温度で24時間熟成させた。この生成溶液を元素分析したところ、シリコン含量は7.14重量%であった。

【0052】

このアルミノシリケート溶液の150.0g部分に、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム(BzTMAOH 19%)41.92gを加えた。続いてKCl溶液(7.0gの脱イオン水に1.74gの塩化カリウムを溶解させた溶液)を滴下した。この均一化させた反応混合物を、Teflon™で内張りした6個のオートクレーブに分配した。サンプルを100℃で21日間、125℃で21日間、そして125℃で28日間の条件でそれぞれ反応させた。その結果、これらの各生成物はUZM-12であることが示された。

40

【0053】

125℃で28日間反応させることによって得られた物質の特性回折線を表4に示す。この生成物は、Si/Al=6.11、K/Al=0.45、N/Al=1.07、及びC/N=6.58の組成を有していた。

表 4

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.68	11.50	Vs
9.66	9.15	W
11.88	7.45	W
13.44	6.58	M
15.48	5.72	M
16.59	5.34	W
17.86	4.96	W
19.42	4.57	M
20.58	4.31	M
21.59	4.11	W
23.34	3.81	Vs
23.80	3.74	Vs
24.64	3.61	M
24.92	3.57	M
27.10	3.29	M
28.26	3.15	M
30.63	2.92	W
31.42	2.84	S
31.94	2.80	M
33.56	2.67	W
36.14	2.48	M
42.92	2.11	W
48.36	1.88	W
50.00	1.82	W
51.70	1.77	W
55.82	1.65	M

10

20

【実施例 5】

30

【0054】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+)48.93gと水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH 40%)404.0gとを混合することによってアルミノシリケート反応混合物を調製した。この混合物に、300.0gのコロイド状シリカ(Ludox™ AS-40,40% SiO₂)を加え、1時間均一化させて、続いて1リットルのTeflon™ボトル内で95の温度で24時間熟成させた。元素分析したところ、この生成溶液のSi含量は7.55重量%であることが示された。

【0055】

この反応混合物の146.40g部分に、脱イオン水23.0gに14.94gの臭化ヘキサメトニウムを溶解させた溶液を加えた。続いてKOH溶液(6.0gの脱イオン水に2.31gのKOH(88%)ペレットを溶解させた溶液)を滴下して加え、1時間かけて均一化させ、続いてTeflon™で内張りした6個のオートクレーブに分配し、そしてこの混合物を、自生圧力下で、100で6日間、125で3、5及び7日間、150で2日及び5日間反応させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95で乾燥させた。

40

【0056】

前記全ての反応における各生成物は、粉末X線回折によって判定されるように、全てUZM-12であることが示された。125で、また150で5日間かけて調製した生成物の特性回折線を表5に示す。これらの物質の元素分析によって、125で5日間かけて調製した生成物はSi/Al=6.28、K/Al=0.41、N/Al=0.87、及びC/N=6.11から成る組成を有しており、一方、150で5日間かけて調製した生成物はSi/Al=6.84、K/Al=0.40、N/Al=0.98、及びC/N=5.84の元素モル比を有していることが示された。走査電子顕微鏡(SEM)

50

の画像によって、この150 の物質が100nmより格段に小さく、小さすぎてその形状が判定できないことが示された。透過電子顕微鏡（TEM）法によって、この結晶子が約20nm～50nmのサイズ範囲内であることが示された。この後者の生成物の一部を、空気流下で、550で6時間かけて焼成した。窒素吸着によって、BET表面積が472m²/gであり、孔体積が0.19cc/gであることが示された。

表 5

125℃-5日間			150℃-5日間		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)	2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.78	11.35	m	7.84	11.27	s
9.76	9.06	w	9.78	9.03	m
11.68	7.57	w	11.66	7.58	w
13.50	6.55	m	13.58	6.52	m
14.10	6.28	w	14.07	6.29	w
15.62	5.67	m	15.68	5.65	m
16.70	5.31	w	16.78	5.28	m
17.91	4.95	w	17.96	4.94	w
19.56	4.54	m	19.26	4.60	m
20.78	4.27	m	19.62	4.52	m
21.60	4.11	m	20.80	4.27	m
23.60	3.77	vs	21.58	4.11	m
23.84	3.73	vs	23.60	3.77	s
24.80	3.59	m	23.90	3.72	vs
27.24	3.27	m	24.78	3.59	m
28.38	3.14	m	27.28	3.27	m
30.68	2.91	w	28.40	3.14	m
31.58	2.83	s	31.64	2.83	s
32.12	2.78	m	32.18	2.78	m
33.78	2.65	w	33.80	2.65	w
36.30	2.47	w	36.44	2.46	m
39.70	2.27	w	41.47	2.18	w
41.43	2.18	w	43.20	2.09	w
43.14	2.10	w	46.24	1.96	w
43.94	2.06	w	48.00	1.89	w
46.22	1.96	w	50.38	1.81	w
48.12	1.89	w	51.74	1.77	w
50.26	1.81	w			
51.76	1.76	w			

【実施例 6】

【0057】

まずアルミニウムsec-ブトキシド（95+%）48.93gとTPAOH（40%）404.0gとを混合し、この混合物に、300.0gのコロイド状シリカ（Ludox™ AS-40,40% SiO₂）を加えることによってアルミノシリケート溶液を調製した。この反応混合物を1時間かけて均一化させて、続いて1リットルのTeflon™ボトル内で95 の温度で20時間熟成させた。この生成溶液を元素分析したところ、Si含量は7.58重量%であった。

【0058】

このアルミノシリケート溶液の100.00g部分に、17.16gのTPAOH（40%）を加え、続いて13.0gの脱イオン水に11.89gのテトラメチレンビス（トリメチルアンモニウム）ジアイオダイドを溶解させて成る溶液を加えた。次にKCl溶液（4.4gの脱イオン水に1.04gの塩化カリウムを溶解させた溶液）を滴下して加え、1時間かけて攪拌した。この均一化させた反

応混合物を、Teflon™で内張りした5個のオートクレーブに分配し、全て自生圧力下で、125 で4日及び7日間、150 で2日間、そして175 で2日間消化させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95 で乾燥させた。

【0059】

粉末X線回折の分析によって、この全ての反応における生成物がUZM-12であることが示された。125 で4日間、150 で2日間、そして175 で2日間反応させた各サンプルの特性回折線を表6に示す。これらの生成物の物理特性を表7に示す。150及び175の物質の走査電子顕微鏡(SEM)による分析によって、その結晶子サイズが100nmより格段に小さいことが示された。前記150の物質をTEM法によって分析したところ、この結晶子が直径約15~50nmであることが示された。

表6

125℃-4日間			150℃-2日間			175℃-2日間		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)	2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)	2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.62	11.59	vs	7.82	11.30	vs	7.88	11.21	vs
9.74	9.07	w	9.84	8.98	m	9.82	9.00	m
11.74	7.53	w	11.85	7.46	w	11.97	7.39	m
13.58	6.52	m	13.60	6.51	m	13.66	6.48	m
14.18	6.24	w	14.17	6.24	w	15.82	5.60	m
15.64	5.66	m	15.70	5.64	m	16.80	5.27	m
16.74	5.29	m	16.74	5.29	m	19.68	4.51	m
19.52	4.54	s	17.92	4.95	w	20.80	4.27	m
20.62	4.30	w	19.62	4.52	s	21.72	4.09	m
21.60	4.11	m	20.82	4.26	m	23.72	3.75	vs
23.82	3.73	s	21.66	4.10	m	24.08	3.69	s
25.04	3.55	s	23.64	3.76	vs	25.16	3.54	m
27.44	3.25	m	25.00	3.56	m	27.44	3.25	m
28.60	3.12	m	27.36	3.26	m	28.49	3.13	w
30.88	2.89	w	28.56	3.12	m	30.96	2.89	w
31.68	2.82	s	30.82	2.90	w	31.74	2.82	m
33.84	2.65	w	31.68	2.82	s	32.32	2.77	m
36.38	2.47	m	32.28	2.77	m	33.86	2.64	w
43.00	2.10	w	33.84	2.65	w	36.62	2.45	m
48.60	1.87	w	36.36	2.47	m	39.81	2.26	w
52.19	1.75	w	41.58	2.17	w	41.59	2.17	w
			43.18	2.09	w	48.36	1.88	w
			48.67	1.87	w	50.50	1.81	w
			52.02	1.76	w	52.02	1.76	w

表7

サンプル	125℃-4日間	150℃-2日間	175℃-2日間
Si/Al	6.42	7.39	7.71
K/Al	0.40	0.39	0.36
N/Al	1.03	1.06	1.14
C/N	4.96	4.92	5.33
表面積 (BET)	-	490 m ² /g	431 m ² /g
孔体積	-	0.17 cc/g	0.14 cc/g

【実施例7】

【0060】

まずアルミニウムsec - ブトキシド (95+%) 16.40gとBzTMAOH (40%、0.77% K不純物) 139.2gとを混合し、続いてこの混合物に、100.0gのコロイド状シリカ (Ludox™ AS-40, 40% SiO₂) を加えることによってアルミノシリケート反応混合物を調製した。この反応混合物を1時間かけて均一化させて、そして脱イオン水50.0gにテトラメチレンビス (トリメチルアンモニウム) ジアイオダイド28.48gを溶解させた溶液をゆっくりと加えた。混合させた後、この反応混合物の一部をTeflon™で内張りしたオートクレーブ内に配置し、自生圧力下、125 °Cで7日間反応させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95 °Cで乾燥させた。

【0061】

粉末X線回折によってこの生成物がUZM - 12であることが示された。この生成物の特性回折線を表8に示す。この生成物は、次の元素モル比から成る組成を有していることが示された。Si/Al = 6.43、K/Al = 0.31、N/Al = 1.18、及びC/N = 5.52。

表8

2-θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.74	11.41	s
9.94	8.89	w
11.94	7.41	w
13.66	6.48	w
15.70	5.64	w
16.88	5.25	w
19.46	4.56	vs
20.84	4.26	w
21.58	4.11	w
23.76	3.74	s
25.06	3.55	vs
27.34	3.26	w
28.40	3.14	w
31.62	2.83	m
36.51	2.46	w

【実施例8】

【0062】

まずアルミニウムsec - ブトキシド20.50gと水酸化ヘキサメトニウム (HM(OH)₂ 21%) 187.17gとを混合し、この混合物に、100.0gのコロイド状シリカ (Ludox™ AS-40, 40% SiO₂) を加えることによってアルミノシリケート溶液を調製した。この反応混合物を1時間かけて均一化させて、続いて95 °Cの温度で一晩熟成させた。元素分析によって、この生成溶液が6.66重量%のSiを含んでいることが示された。

【0063】

このアルミノシリケート溶液の176.0g部分に、KCl溶液 (6.0gの脱イオン水に1.95gのKClを溶解させた溶液) を (滴下して) 加えた。結果として生じた反応混合物のサンプルを、Teflon™で内張りしたオートクレーブ内に配置し、そして150 °Cで7日及び10日間、また175 °Cで1日、2日及び5日間反応させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95 °Cで乾燥させた。

【0064】

この生成物は、粉末X線回折によって純粋なUZM - 12であることが示された。175 °Cで5日間反応させた物質の特性回折線を表9に示す。この175 °Cで5日間反応させた生成物を元素分析することによって、Si/Al = 6.81、K/Al = 0.32、N/Al = 0.96、及びC/N = 5.63のモル比を有していることが示された。

表9

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.72	11.44	s
9.68	9.13	m
11.64	7.60	w
13.48	6.56	m
13.91	6.36	w
15.58	5.68	m
16.62	5.33	m
17.90	4.95	w
19.44	4.56	m
20.68	4.29	m
21.50	4.13	m
23.52	3.78	vs
24.70	3.60	m
27.16	3.28	m
28.34	3.15	m
31.42	2.84	s
32.12	2.78	m
33.59	2.67	w
36.36	2.47	m
41.35	2.18	w
43.01	2.10	w
45.99	1.97	w
47.86	1.90	w
50.17	1.82	w
51.60	1.77	w

10

20

【実施例9】

【0065】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+)48.93gとTPAOH(40%)404.0gとを混合し、この混合物に、300.0gのコロイド状シリカ(Ludox™ AS-40,40% SiO₂)を加えることによってアルミノシリケート溶液を調製した。この反応混合物を1時間かけて均一化させ、続いて1リットルのTeflon™ボトル内で95の温度で20時間熟成させた。元素分析によって、この生成溶液が7.78重量%のSiを含んでいることが示された。

30

【0066】

この溶液の150.0g部分に、26.0gの脱イオン水に14.70gの臭化ヘキサメトニウムを溶解させた溶液を加えた。続いてKOH溶液(2.27gのKOH(88%))を5.2gの脱イオン水に溶解させた溶液)を滴下して加えた。この反応混合物のサンプルを、Teflon™で内張りしたオートクレーブ内に配置し、そして自生圧力で、175で1日及び2日間反応させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95で乾燥させた。

40

【0067】

これらの生成物は、粉末X線回折によってUZM-12であることが示された。これらの物質の各X線回折パターンの特性線を表10に示す。この175で1日間反応させた生成物を元素分析することによって、Si/Al=6.44、K/Al=0.41、N/Al=0.87、及びC/N=5.61のモル比を有していることが示され、一方175で2日間反応させた生成物は、Si/Al=7.63、K/Al=0.36、N/Al=0.97、及びC/N=5.99のモル比を有していることが示された。

表 10

175°C-1日間			175°C-2日間		
2- Θ	d(Å)	I/I ₀ (%)	2- Θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.74	11.41	s	7.80	11.33	m
9.72	9.09	m	9.76	9.06	m
11.66	7.58	w	11.64	7.59	w
13.58	6.52	m	13.54	6.53	m
14.05	6.30	w	13.96	6.34	w
15.66	5.65	m	15.64	5.66	m
16.76	5.29	m	16.70	5.30	w
19.62	4.52	s	19.58	4.53	m
20.76	4.27	m	20.74	4.28	m
21.56	4.12	m	21.66	4.10	m
23.60	3.77	vs	23.62	3.76	vs
23.86	3.73	vs	24.70	3.60	m
24.74	3.60	s	27.32	3.26	m
27.24	3.27	m	28.34	3.15	w
28.36	3.14	m	31.58	2.83	m
30.74	2.91	w	32.18	2.78	m
31.56	2.83	m	33.92	2.64	w
32.14	2.78	m	36.46	2.46	w
33.80	2.65	w	47.96	1.90	w
36.38	2.47	m	50.39	1.81	w
39.85	2.26	w			
43.18	2.09	w			
43.92	2.06	w			
46.21	1.96	w			
48.16	1.89	w			
50.28	1.81	w			
51.80	1.76	w			

【実施例10】

【0068】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+)48.93gとTPAOH(40%)溶液404.0gとを混合し、この混合物に、300.0gのコロイド状シリカ(Ludox™ AS-40,40% SiO₂)を加えることによってアルミノシリケート溶液を調製した。この反応混合物を1時間かけて均一化させ、続いて1リットルのTeflon™ボトル内で95の温度で20時間熟成させた。元素分析によって、この生成溶液が7.58重量%のSiを含んでいることが示された。

【0069】

この反応混合物の100.00g部分に、13.4gの脱イオン水に11.89gのテトラメチレンビス(トリメチルアンモニウム)ジアイオダイドを溶解させて成る溶液を(滴下して)加えた。続いてKOH溶液(3.0gの脱イオン水に0.78gのKOH(88%)ペレットを溶解させた溶液)を滴下して加えた。この均一化させた反応混合物を、Teflon™で内張りした5個のオートクレーブに分配し、そしてこれらの混合物を、125で4日及び7日間、150で2日及び5日間、そして175で2日間反応させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、95で乾燥させた。

【0070】

125で4日間及び7日間の反応、また150で2日間の反応において生成された生成物は、粉末X線回折によって純粋なUZM-12であることが示された。この125で7日間かけての調製物及び150で2日間かけての調製物の回折パターン特性線を表11に示

10

20

30

40

50

す。125 で7日間かけての生成物は、Si/Al = 6.51、K/Al = 0.38、N/Al = 1.17、及びC/N = 5.69の組成を有しており、一方150 で2日間かけての生成物は、Si/Al = 7.38、K/Al = 0.37、N/Al = 1.14、及びC/N = 5.06の組成を有していることが示された。走査電子顕微鏡 (SEM) によって、この後者の物質が100nmより格段に小さく、小さすぎてその形状が判定できないことが示された。この150 の生成物の一部を、空気流下で、550 で6時間かけて焼成した。窒素吸着法によって、BET表面積が535m²/gであり、孔体積が0.18cc/gであることが示された。

表 1 1

125°C-7日間			150°C-2日間		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)	2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.82	11.30	vs	7.78	11.35	s
9.86	8.97	w	9.89	8.93	w
11.86	7.46	m	11.66	7.59	w
13.62	6.50	m	13.66	6.48	m
14.12	6.27	w	14.20	6.23	w
15.64	5.66	w	15.76	5.62	m
16.76	5.29	w	16.86	5.26	m
19.52	4.54	s	19.56	4.53	s
20.65	4.30	w	20.82	4.26	m
21.50	4.13	m	21.68	4.10	m
23.44	3.79	m	23.76	3.74	vs
23.78	3.74	vs	24.61	3.61	w
25.00	3.56	vs	24.98	3.56	vs
27.46	3.25	m	27.38	3.25	m
28.63	3.12	w	28.50	3.13	w
31.62	2.83	s	30.84	2.90	w
33.67	2.66	w	31.70	2.82	s
36.38	2.47	w	32.28	2.77	m
43.15	2.10	w	33.98	2.64	w
48.56	1.87	w	36.40	2.47	w
52.00	1.76	w	36.56	2.46	w
			36.64	2.45	w
			48.53	1.87	w

【実施例 1 1】

【0 0 7 1】

この実施例は、テトラメチレンビス(トリメチルアンモニウム)ジアイオダイドの半分を利用する、という点を除けば実施例 2 と同様である。125 での反応(3日、5日及び7日間)において分離された全ての生成物から、純粋なUZM-12が得られた。前記生成物の内、7日間かけて処理した物質の特性回折線を表12に示す。この生成物の組成は次の元素モル比から構成されていた。Si/Al = 6.09、K/Al = 0.39、N/Al = 1.15、及びC/N = 4.78。走査電子顕微鏡 (SEM) での分析によって、この物質は、結晶子の形状を判定するには微小すぎることを示された。この生成物の一部を、空気流下で、550 で6時間かけて焼成した。BET表面積は644m²/gであり、孔体積は0.19cc/gであった。

表 1 2

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.72	11.44	vs
9.82	9.00	w
11.80	7.49	w
13.50	6.55	m
15.72	5.63	m
16.72	5.30	m
19.56	4.53	s
20.74	4.28	w
21.52	4.13	m
23.88	3.72	s
25.00	3.56	m
27.36	3.26	m
28.48	3.13	m
31.74	2.82	s
33.52	2.67	w
36.32	2.47	m
48.50	1.88	w
52.08	1.75	w

10

20

【実施例 1 2】

【0072】

まずアルミニウムsec-ブトキシド(95+%)34.01gと水酸化メチルトリエチルアンモニウム(MeTEAOH,20%)458.60gとを混合し、この混合物に、206.76gのコロイド状シリカ(Ludox™ AS-40,40% SiO₂)及び0.81gの脱イオン水を加えることによってアルミノシリケート溶液を調製した。この反応混合物を1時間かけて均一化させ、続いてTeflon™ボトル内で95℃の温度で一晩熟成させた。元素分析によって、この生成溶液が5.65重量%のシリコンを含んでいることが示された。

【0073】

この反応混合物の66.44g部分に、脱イオン水17.89gに臭化ヘキサメトニウム4.83g及びKOH(88%)0.83gを溶解させて成る溶液を加えた。15分間混合させた後、この反応混合物をTeflon™で内張りした4個のオートクレーブに分配した。そしてオートクレーブ内のこれらの反応混合物を、自生圧力下で、125℃及び150℃で3日及び5日間かけて消化させた。固体生成物を遠心分離によって回収し、脱イオン水によって洗浄し、50℃で乾燥させた。

30

【0074】

125℃で5日間かけて処理した生成物の特性を粉末X線回折法で分析したところ、それがUZM-12であることが示された。この物質の特性回折線を表13に示す。この物質の組成は、Si/Al=5.97、K/Al=0.38、N/Al=0.87及びC/N=6.10であることが判明した。

40

表 1 3

2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.74	11.41	m
9.68	9.13	m
11.68	7.57	w
13.44	6.58	w
14.02	6.31	w
15.54	5.70	m
16.62	5.33	w
17.78	4.98	w
19.46	4.56	m
20.64	4.30	m
21.42	4.15	m
23.48	3.79	s
23.72	3.75	vs
24.70	3.60	m
27.16	3.28	m
28.26	3.16	w
30.66	2.91	w
31.46	2.84	s
32.04	2.79	m
33.64	2.66	w
36.26	2.48	m
41.20	2.19	w
43.06	2.10	w
43.72	2.07	w
46.00	1.97	w
48.16	1.89	w
50.12	1.82	w
51.72	1.77	w

10

20

30

【実施例 1 3】

【0075】

MeTEAOH (20%) 458.57gにアルミニウムsec - ブトキシド (95+) 33.96gを加えること
によってアルミノシリケート溶液を調製した。この混合物に、コロイド状シリカ (Ludox^T
M AS-40, 40% SiO₂) 206.74gを加え、続いて脱イオン水0.79gを加えた。この反応混合物
を1時間かけて混合させ、続いてTeflonTMボトル内で、95 の温度で一晩かけて熟成させ
た。この生成溶液を元素分析したところ、5.69重量%のシリコン含量が示された。

【0076】

この反応混合物の98.77g部分に、脱イオン水27.52gに臭化ヘキサメトニウム7.44g及びK
OH (88%) 1.32gを溶解させて成る溶液を加えた。この反応混合物をTeflonTMで内張りし
た2個のオートクレーブに分配した。そしてこれらの反応混合物を、自生圧力下で、125
で5日間かけて反応させた。これらの固体生成物を混合させ、遠心分離によって分離さ
せ、脱イオン水によって洗浄し、50 で乾燥させた。

40

【0077】

この反応の生成物は、UZM - 12のX線回折パターンを示した。この物質のX線回折
パターンの特性線を表14に示す。元素分析によって、この生成物がSi/Al = 5.84、K/Al = 0
.39、N/Al = 0.81及びC/N = 6.11の元素モル比によって構成されていることが示された。

【0078】

この生成物の一部を窒素流下で520 まで加熱し、この時点で雰囲気を実験室へと切り換

50

え、そしてこのサンプルをその状態で6時間保持した。次にこの焼成された生成物を冷却し、続いて2時間かけて3回にわたって、それぞれ70 の温度下で NH_4NO_3 を利用してアンモニウム交換し、そして50 で乾燥させた。続いてこの生成物を窒素流下で550 まで加熱し、そして空気流下で550 の温度で2時間保持した。この最終生成物は、U Z M - 1 2のX線回折パターンを示した。この物質の特性回折線を表14に示す。この最終生成物は、 $487\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、及び $0.217\text{cc}/\text{g}$ の孔体積を有していた。元素分析によってこのSi/Al比が5.85であり、またK/Al比が0.15に減少したことが示された。

表 1 4

合成時			焼成、 NH_4^+ 交換、焼成		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)	2- θ	d(Å)	I/I ₀ (%)
7.70	11.47	vs	7.80	11.33	vs
9.68	9.13	m	9.72	9.09	m
11.66	7.58	w	11.76	7.52	m
13.38	6.61	m	13.54	6.53	vs
13.95	6.34	w	14.10	6.28	m
15.50	5.71	m	15.66	5.65	m
16.60	5.34	m	16.64	5.32	m
17.82	4.97	w	19.25	4.61	w
19.44	4.56	s	19.58	4.53	m
20.58	4.31	m	20.78	4.27	m
21.46	4.14	m	21.64	4.10	m
23.38	3.80	vs	23.56	3.77	s
23.76	3.74	vs	23.92	3.72	vs
24.76	3.59	s	24.94	3.57	s
27.12	3.29	m	27.34	3.26	m
28.30	3.15	m	28.50	3.13	m
30.64	2.92	w	30.80	2.90	w
31.38	2.85	m	31.66	2.82	vs
31.96	2.80	m	32.14	2.78	m
33.54	2.67	m	33.82	2.65	w
36.14	2.48	m	36.58	2.46	w
39.48	2.28	w	41.44	2.18	w
41.20	2.19	w	46.28	1.96	w
42.98	2.10	w	48.50	1.88	w
45.94	1.97	w			
48.10	1.89	w			
50.10	1.82	w			
51.58	1.77	w			

【実施例 1 4】

【0 0 7 9】

まずアルミニウムトリsec - ブトキシド123.0gをTEAOH 1344.6gに混合することによってアルミノシリケート反応混合物を調製した。この混合物に1039.1gの脱イオン水を加え、続いて1200gのコロイド状シリカを加えた。この反応混合物を1時間かけて混合させ、続いて4個の1リットルのTeflon™ボトル内に配置し、そして95 で3日間かけて熟成させた。この生成物を元素分析したところ、Si含量は6.29%であり、一方Al含量は0.38%であり、またSi/Al比は15.9であることが示された。この溶液を次の3つの反応において用いた。

【0 0 8 0】

利用されるカリウムのレベルにおいてのみ差異のある3つの類似したアルミノシリケー

10

20

30

40

50

ト反応混合物を調製した。それぞれの反応混合物において、前記アルミノシリケート溶液 142.86gと、TEAOH (35%) 54.18g及び25.0gの脱イオン水に14.58gの臭化ヘキサメトニウムを溶解させて成る溶液を混合させた。これらの各反応混合物に、異なる分量のKCl溶液を加えた。7.5gの脱イオン水に1.5gのKClを溶解させた溶液を反応1に加え、15.0gの脱イオン水に3.0gのKClを溶解させた溶液を反応2に加え、そして25.0gの脱イオン水に6.0gのKClを溶解させた溶液を反応3に加えた。K/Al比1、2、及び4が、反応1、2、及び3にそれぞれ相当する。これらの反応混合物を全てTeflon™で内張りしたオートクレーブに移し、125℃で7日間などの条件を含む種々の条件下で反応させた。固体生成物をろ過処理によって分離させ、脱イオン水によって洗浄し、そして95℃で乾燥させた。

【0081】

反応1、2、及び3において125℃で7日間かけて処理した3つの生成物は全て、粉末X線回折法によってUZM-12であることが示された。反応1、2及び3におけるサンプルをSEMによって分析した結果、カリウム濃度が上がると、結晶子サイズも大きくなり、またその形状も変化することが示された。K/Al = 1である場合、結晶子は200~300nmの僅かに伸長した球体であり、またK/Al = 4である場合、結晶子は1μmよりも大きく、完全に伸長している。

【0082】

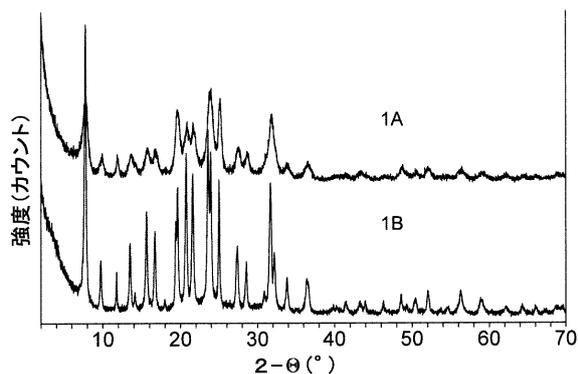
最後に、反応混合物3に類似した、しかし臭化ヘキサメトニウムの代わりにテトラメチレンビス(トリメチルアンモニウム)ジアイオダイドを用いた反応混合物において、約1μm長で、しかし針状の形状を有する結晶子が示された。このサンプルのX線回折パターンを図1に示す。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】実施例2(1A)及び実施例14(1B)におけるUZM-12のX線回折プロットを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 リューイス, グレゴリイ, ジェイ.
アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5017, イースト アルゴンクイン ロード 25, ユーオーピー エルエルシー内
- (72)発明者 ゲセルキスト, ジェイナ, エル.
アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5017, イースト アルゴンクイン ロード 25, ユーオーピー エルエルシー内
- (72)発明者 モスコソ, ハイメイ, ジィ.
アメリカ合衆国 60017-5017 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5017, イースト アルゴンクイン ロード 25, ユーオーピー エルエルシー内
- (72)発明者 パットン, アール., ライル
アメリカ合衆国 85387 アリゾナ, サプライズ, ウェスト パリセイド トレイル レイン
16754

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 米国特許第04931266 (US, A)
国際公開第02/036489 (WO, A1)
国際公開第03/068679 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/20 - 39/54