

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7094992号  
(P7094992)

(45)発行日 令和4年7月4日(2022.7.4)

(24)登録日 令和4年6月24日(2022.6.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 39/48 (2006.01)

C 0 1 B 39/48

C 0 1 B 37/06 (2006.01)

C 0 1 B 37/06

B 0 1 J 29/70 (2006.01)

B 0 1 J 29/70

Z

B 0 1 J 37/10 (2006.01)

B 0 1 J 37/10

B 0 1 J 20/18 (2006.01)

B 0 1 J 20/18

A

請求項の数 16 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-568291(P2019-568291)

(86)(22)出願日 平成29年10月31日(2017.10.31)

(65)公表番号 特表2020-523271(P2020-523271  
A)

(43)公表日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(86)国際出願番号 PCT/CN2017/108462

(87)国際公開番号 WO2018/227850

(87)国際公開日 平成30年12月20日(2018.12.20)

審査請求日 令和2年3月10日(2020.3.10)

(31)優先権主張番号 201710440351.8

(32)優先日 平成29年6月13日(2017.6.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
中国(CN)

(73)特許権者 503191287

中国石油化工股 ぶん 有限公司

中華人民共和国 1 0 0 7 2 8 北京市朝陽  
区朝陽門北大街 2 2 號

(73)特許権者 509128052

中国石油化工股 ぶん 有限公司上海石  
油化工研究院SHANGHAI RESEARCH I  
NSTITUTE OF PETROCH  
EMICAL TECHNOLOGY S  
INOPEC中華人民共和国 2 0 1 2 0 8 上海市浦東  
新区浦東北路 1 6 5 8 号NO. 1 6 5 8 PUDONG BEI  
ROAD, PUDONG NEW ARE

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モレキュラーシーブSCM - 15、その合成方法および使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

合成または焼成された形態において、下記表A - 1または表A - 2に実質的に示されているX線回折スペクトルを有していることを特徴とする、モレキュラーシーブSCM - 15であって、

上記モレキュラーシーブは、式「 $SiO_2 \cdot GeO_2$ 」の化学組成式を有しており、ゲルマニウムに対するケイ素のモル比は、 $SiO_2 / GeO_2 = 1$ を満たしている、モレキュラーシーブSCM - 15。

## 【表 1】

表 A-1

$2\theta$ ( $^{\circ}$ ) <sup>(a)</sup>	d 距離 ( $\text{\AA}$ ) <sup>(b)</sup>	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
4.811	18.353	w
6.571	13.441	m-vs
6.888	12.823	m-s
9.675	9.134	m-vs
9.894	8.933	m-vs
19.888	4.461	w-m

(a)= $\pm 0.3^{\circ}$  (b)は  $2\theta$  の関数である。

10

表 A-2

$2\theta$ ( $^{\circ}$ ) <sup>(a)</sup>	d 距離 ( $\text{\AA}$ )	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
4.811	$18.424 \pm 1.148$	w
6.571	$13.468 \pm 0.614$	m-vs
6.888	$12.847 \pm 0.559$	m-s
9.675	$9.143 \pm 0.283$	m-vs
9.894	$8.941 \pm 0.270$	m-vs
19.888	$4.462 \pm 0.067$	w-m

(a)= $\pm 0.3^{\circ}$ 。

20

## 【請求項 2】

上記 X 線回折スペクトルは、下記表 B - 1 または表 B - 2 に実質的に示されている X 線回折ピークをさらに有しており、

30

40

50

## 【表 2】

表 B-1

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å) <sup>(b)</sup>	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
8.225	10.741	w
15.592	5.679	w
22.031	4.031	w-m
22.435	3.960	w-m
25.330	3.513	w

(a)= $\pm 0.3^\circ$  (b)は  $2\theta$  の関数である。

10

表 B-2

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å)	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
8.225	$10.755 \pm 0.392$	w
15.592	$5.681 \pm 0.109$	w
22.031	$4.032 \pm 0.054$	w-m
22.435	$3.960 \pm 0.052$	w-m
25.330	$3.514 \pm 0.041$	w

(a)= $\pm 0.3^\circ$

20

上記 X 線回折スペクトルは、任意で、下記表に実質的に示されている X 線回折ピークをさらに有している、

## 【表 3】

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å)	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
14.294	$6.194 \pm 0.129$	w
16.909	$5.241 \pm 0.092$	w
19.156	$4.630 \pm 0.072$	w-m
19.517	$4.546 \pm 0.069$	w-m
21.162	$4.196 \pm 0.059$	w-m

(a)= $\pm 0.3^\circ$

30

ことを特徴とする、請求項 1 に記載のモレキュラーシーブ SCM - 15。

40

## 【請求項 3】

上記モレキュラーシーブは、式「 $SiO_2 \cdot GeO_2$ 」の化学組成式を有しており、ゲルマニウムに対するケイ素のモル比は、 $2 SiO_2 / GeO_2 = 10$  を満たしている、ことを特徴とする、請求項 1 に記載のモレキュラーシーブ SCM - 15。

## 【請求項 4】

上記モレキュラーシーブ中の Ge 原子の 10% 以下は、ケイ素およびゲルマニウム以外の 1 種類以上の元素の原子によって置換されていることを特徴とする、請求項 1 に記載のモレキュラーシーブ SCM - 15 (ただし、 $SiO_2 / GeO_2$  の値は、置換後の組成に基づいて計算する)。

## 【請求項 5】

50

上記ケイ素およびゲルマニウム以外の元素は、ホウ素、アルミニウム、スズ、ジルコニウムおよびチタンからなる群より選択される 1 種類以上であることを特徴とする、請求項 4 に記載のモレキュラーシーブ S C M - 1 5。

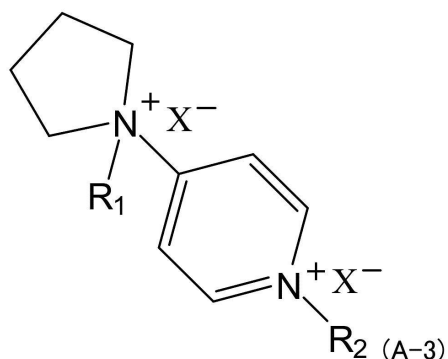
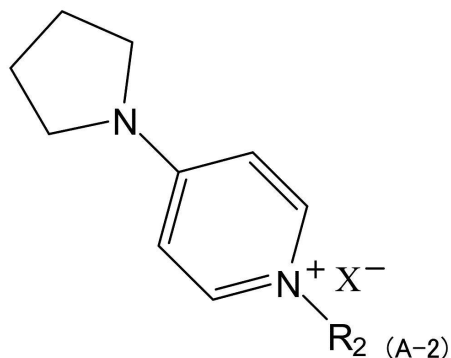
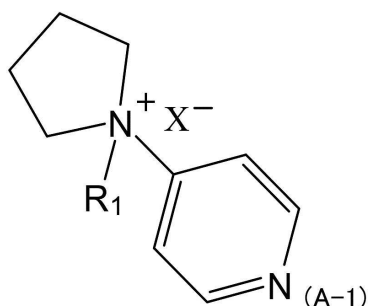
【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のモレキュラーシーブ S C M - 1 5 の合成方法であって、

( i ) ケイ素源、ゲルマニウム源、フッ素源、有機テンプレートおよび水を含んでいる混合物、または、( ii ) ケイ素源、ゲルマニウム源、フッ素源、有機テンプレートおよび水からなる混合物を結晶化させて、モレキュラーシーブを得る工程を含み、  
上記結晶化条件は、結晶化温度が 1 3 1 ~ 2 1 0 であり、結晶化時間が 1 ~ 2 0 日間であり、

上記有機テンプレートは、4 - ピロリジニルピリジンまたは式 ( A - 1 )、式 ( A - 2 ) もしくは式 ( A - 3 ) に表される四級アンモニウムから選択される、  
モレキュラーシーブ S C M - 1 5 の合成方法：

【化 1】



( 各式中、

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、H または C<sub>1</sub> ~ 8 アルキルであり、  
X<sup>-</sup> は、それぞれ独立に、ハロゲンイオンおよび水酸化物イオン ( O H<sup>-</sup> ) である )。

【請求項 7】

上記有機テンプレートは、4 - ピロリジニルピリジンであることを特徴とする、請求項 6 に記載のモレキュラーシーブ S C M - 1 5 の合成方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、C<sub>1</sub>～2アルキルであり、  
X<sup>-</sup>は、それぞれ独立に、水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)である、  
ことを特徴とする、請求項6に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

【請求項9】

上記ケイ素源は、ケイ酸、シリカゲル、シリカゾル、テトラアルキルオルトシリケートおよび水ガラスからなる群より選択される1種類以上であり、

上記ゲルマニウム源は、酸化ゲルマニウム、硝酸ゲルマニウムおよびテトラアルコキシゲルマニウムからなる群より選択される1種類以上であり、

上記ケイ素源(SiO<sub>2</sub>として計算する)、上記ゲルマニウム源(GeO<sub>2</sub>として計算する)、上記フッ素源(Fとして計算する)、上記有機テンプレート剤および水のモル比は、1:(0~1):(0.1~2.0):(0.1~2.0):(3~30)である、ことを特徴とする、請求項6に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

10

【請求項10】

上記ケイ素源(SiO<sub>2</sub>として計算する)、上記ゲルマニウム源(GeO<sub>2</sub>として計算する)、上記フッ素源(Fとして計算する)、上記有機テンプレート剤および水のモル比は、1:(0.2~0.4):(0.6~1.0):(0.6~1.0):(5~15)であることを特徴とする、請求項9に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

【請求項11】

上記結晶化条件は、

結晶化温度が160~180 であり、

結晶化時間が2~7日間である、

ことを特徴とする、請求項6に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

20

【請求項12】

上記方法は、結晶化の前にエージング工程を含み、

上記エージング条件は、

エージング温度が50~90 であり、

エージング時間が2時間~2日間である、

ことを特徴とする、請求項6に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

【請求項13】

上記混合物は、酸化ホウ素源、アルミナ源、酸化スズ源、酸化ジルコニウム源および酸化チタン源からなる群より選択される1種類以上の酸化物源をさらに含んでおり、

上記ゲルマニウム源(GeO<sub>2</sub>として計算する)に対する上記酸化物源(対応する酸化物として計算する)のモル比は、(0.01~0.1):1である、

ことを特徴とする、請求項6に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

30

【請求項14】

上記ゲルマニウム源(GeO<sub>2</sub>として計算する)に対する上記酸化物源(対応する酸化物として計算する)のモル比は、(0.02~0.08):1である、

ことを特徴とする、請求項13に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法。

【請求項15】

請求項1~5のいずれか1項に記載のモレキュラーシーブSCM-15と、

バインダーと、

を含んでいる、モレキュラーシーブ組成物。

40

【請求項16】

請求項1~5のいずれか1項に記載のモレキュラーシーブSCM-15、請求項6~13のいずれか1項に記載のモレキュラーシーブSCM-15の合成方法によって合成されたモレキュラーシーブSCM-15、または、請求項15に記載のモレキュラーシーブ組成物の、吸着剤または触媒としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、モレキュラーシーブ S C M - 1 5、その合成方法および使用に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔質の無機材料は、工業的に触媒および触媒担体として広く使用されている。多孔質材料は、比表面積が比較的高く、開放チャンネル構造を有しているため、優れた触媒物質または触媒担体となる。一般的に、多孔質材料には、非晶質の多孔質材料、結晶性モレキュラーシーブ、改質層状材料などが含まれる。これらの材料の構造中の微妙な差異は、当該材料の触媒特性および吸着特性における顕著な差異となって現れる。また、この差異は、これらの材料の特徴付けに使用される様々な観察可能な特性における差異ともなって現れる（これらの材料の形態、比表面積、空隙率、寸法上の可変性など）。

10

【0003】

結晶性ミクロ多孔質ゼオライトの基本骨格構造は、三次元剛体 T O<sub>4</sub> ユニット構造（S i O<sub>4</sub>、A l O<sub>4</sub> など）に基づいている。この構造中、T O<sub>4</sub> は、酸素原子を四面体構造内で共有している。A l O<sub>4</sub> などの四面体構造の電荷平衡は、N a<sup>+</sup> や H<sup>+</sup> といった表面カチオンの存在を通して維持される。カチオン交換によって、ゼオライトの特性を変化させられることが分かる。また、ゼオライトの構造中には、均一な開口を有している大量の細孔が存在する。この細孔は交錯しており、三次元の網目構造を形成している。その骨格は、細孔を閉塞していた水または有機種を除去した後も、依然として安定に保持されうる（米国特許第 4, 439, 409 号）。この構造のために、ゼオライトは、良好な触媒活性や、優れた形状選択性を有している。のみならず、種々の有機反応による修飾に対する優れた選択性も有している（米国特許第 6, 162, 416 号、米国特許第 4, 954, 325 号および米国特許第 5, 362, 697 号）。

20

【0004】

モレキュラーシーブの特定の構造は、X線回折スペクトル（X R D スペクトル）により決定される。X線回折スペクトル（X R D スペクトル）は、C u - K 線源およびニッケルフィルタを使用する X 線粉末回折計によって測定される。ゼオライトモレキュラーシーブが異なると、X R D スペクトルも異なる。公知のモレキュラーシーブは、それぞれの特性 X R D スペクトルを有している（ゼオライト A（米国特許第 2, 882, 243 号）、ゼオライト Y（米国特許第 3, 130, 007 号）、P S H - 3 モレキュラーシーブ（米国特許第 4, 439, 409 号）、Z S M - 11 モレキュラーシーブ（米国特許第 3, 709, 979 号）、Z S M - 12 モレキュラーシーブ（米国特許第 3, 832, 449 号）、Z S M - 23 モレキュラーシーブ（米国特許第 4, 076, 842 号）、Z S M - 35 モレキュラーシーブ（米国特許第 4, 016, 245 号）、M C M - 22 モレキュラーシーブ（米国特許第 4, 954, 325 号）など）。

30

【0005】

また、特性 X R D スペクトルが同じであるが、骨格原子の種類が異なるゼオライトは、異なるモレキュラーシーブであると見做される。例えば、T S - 1 モレキュラーシーブ（米国特許第 4, 410, 501 号）および Z S M - 5 モレキュラーシーブ（米国特許第 3, 702, 886 号）は、特性 X R D スペクトルが同じであるが、骨格元素は異なる。具体的に、T S - 1 モレキュラーシーブは、骨格元素として S i および T i を含んでおり、酸化触媒能を示す。一方、Z S M - 5 モレキュラーシーブは、骨格元素として S i および A l を含んでおり、酸性触媒能を示す。

40

【0006】

さらに、特性 X R D スペクトルが同じであり、骨格元素の種類も同じであるが、骨格元素の相対量が異なるモレキュラーシーブも、異なるモレキュラーシーブとして特定される。例えば、X ゼオライト（米国特許第 2, 882, 244 号）および Y ゼオライト（米国特許第 3, 130, 007 号）は、特性 X R D パターンが同じであり、骨格元素の種類も同じ（S i および A l）であるが、S i および A l の相対量は異なっている。具体的に、X ゼオライトの S i / A l モル比は 1.5 未満であり、Y ゼオライトの S i / A l モル比は 1.5 より高い。

50

## 【発明の概要】

## 【0007】

本発明者らは先行技術に基づいて深く研究し、新規なモレキュラーシーブSCM-15を見出し、さらにその有益な特性を特定した。

## 【0008】

具体的に、本発明は、下記表に示すX線回折スペクトルを実質的に有していることを特徴とするモレキュラーシーブSCM-15に関する。

## 【0009】

## 【表1】

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å)	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
4.811	$18.424 \pm 1.148$	w
6.571	$13.468 \pm 0.614$	m-vs
6.888	$12.847 \pm 0.559$	m-s
9.675	$9.143 \pm 0.283$	m-vs
9.894	$8.941 \pm 0.270$	m-vs
19.888	$4.462 \pm 0.067$	w-m

$a = \pm 0.3^\circ$

10

20

## 【0010】

また、本発明は、モレキュラーシーブSCM-15の合成方法をも提供する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明に係るSCM-15モレキュラーシーブの骨格構造は、本技術分野においてこれまでに得られていない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】図1は、実施例1で得られたモレキュラーシーブの、X線回折スペクトル(XRDスペクトル)である(合成された形態)。

【図2】図2は、実施例8で得られたモレキュラーシーブの、X線回折スペクトル(XRDスペクトル)である(合成された形態)。

【図3】図3は、実施例8で得られたモレキュラーシーブ(焼成された形態)のX線回折スペクトル(XRDスペクトル)である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

本発明の実施形態を以下に詳細に説明する。しかし、本発明の保護範囲は以下に限定されるものではなく、当該保護範囲は添付の特許請求の範囲によって定義されることを理解されたい。

## 【0014】

本明細書において言及されている全ての刊行物、特許出願、特許および他の参考文献は、参照により本明細書に組み込まれる。別段の定義がない限り、本明細書で使用される科学用語および技術用語は、当業者に従来知られている意味を有している。矛盾する用語の意味に関しては、本明細書の定義によって理解されるものとする。

## 【0015】

本明細書が、「当業者に知られている」や「先行技術」などの語の派生語によって、材料、物質、方法、工程、装置、または構成要素などに言及する場合、その語は、本出願の分

30

40

50

野において従来使用されているものを包含することが意図される。しかしそれだけでなく、上記の語は、本技術分野において現在知られていないが、同様の目的に有用であると知られるようになったものも包含する。

【0016】

本明細書に関連して、「比表面積」という用語は、試料の単位重量あたりの合計面積を表しており、内部表面積および外部表面積が含まれる。非多孔質試料（ケイ酸塩セメント、ある種の粘土鉱物粒子など）は、外部表面積のみを有している。一方、多孔質試料（アスベスト繊維、珪藻土、モレキュラーシーブなど）は、外部表面積および内部表面積の両方を有している。多孔質試料中にある、孔径が2 nm未満の細孔の表面積を内部表面積とする。全表面積から内部表面積を差し引いた表面積を、外部表面積とする。試料の単位重量あたりの外部表面積を外部比表面積とする。

10

【0017】

本明細書に関連して、「細孔容積」という用語は、多孔質材料の単位重量あたりの細孔の容積を表す。「全細孔容積」という用語は、モレキュラーシーブの単位重量あたりの全ての細孔の（一般的には、孔径が50 nm未満の細孔だけの）容積を表す。「ミクロ細孔容積」という用語は、モレキュラーシーブの単位重量あたりの全てのミクロ細孔（一般的には、孔径が2 nm未満の細孔）の容積を表す。

【0018】

本明細書に関連して、モレキュラーシーブのXRDデータにおいて、w、m、s、およびvsは、回折ピークの強度を表す。当業者に周知の通り、wはweak、mはmedium、sはstrong、vsはvery strongを意味している。一般的に、wは20未満であり、mは20～40であり、sは40～70であり、vsは70超である。

20

【0019】

本明細書に関連して、モレキュラーシーブの構造は、X線回折（XRD）によって決定される。モレキュラーシーブのX線回折スペクトル（XRDスペクトル）は、Cu-K線源（K<sub>1</sub>波長： $\lambda = 1.5405980$  Å）およびニッケルフィルタを備えているX線粉末回折計によって取得する。

【0020】

本明細書に関連して、いわゆる、「合成された状態」「合成された形態」または「合成されたモレキュラーシーブ」とは、合成が完了した後の状態のモレキュラーシーブを表す。合成された状態とは、合成が完了した直後の状態であってもよい（一般的には、モレキュラーシーブ前駆体と称される）。あるいは、モレキュラーシーブ前駆体の細孔中に存在しうる有機物（特に、有機テンプレート剤）を、焼成以外の方法によって除去した後の状態であってもよい。したがって、合成された状態において、モレキュラーシーブは、水を含んでいてもよいし、有機物質を含んでいてもよい。あるいは、水または有機物質を含んでいなくてもよい。

30

【0021】

本明細書に関連して、用語「焼成された」「焼成された形態」または「焼成されたモレキュラーシーブ」とは、焼成後のモレキュラーシーブの状態を表す。焼成後の状態とは、例えば、合成したモレキュラーシーブの細孔中に存在しうる有機物（特に、有機テンプレート剤）や水などを、焼成により除去した状態である。焼成の条件としては、とりわけ、空気雰囲気中で550、6時間の焼成が挙げられる。

40

【0022】

特に理解されたいことには、本明細書に関連して開示された態様（または実施形態）のうち2つ以上は、所望に応じて互いに組み合わせることができる。この組合せの実施形態（例えば、方法またはシステム）は、本明細書に組み込まれる。また、これらの実施形態は、本発明の範囲内であれば、出願当初の本開示の一部を構成している。

【0023】

特に明記しない限り、本明細書で言及されている全ての百分率、部、比率などは、重量基準である（重量基準とすることが当業者の従来知識に反する場合を除く）。

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明の一態様によれば、本発明は、モレキュラーシーブ S C M - 1 5 に関する。このモレキュラーシーブは、特に合成または焼成された形態において、下記表 A - 1 または表 A - 2 に実質的に示されている X 線回折スペクトルを有している。

## 【 0 0 2 5 】

## 【表 2】

表 A-1

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å) <sup>(b)</sup>	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
4.811	18.353	w
6.571	13.441	m-vs
6.888	12.823	m-s
9.675	9.134	m-vs
9.894	8.933	m-vs
19.888	4.461	w-m

(a)= $\pm 0.3^\circ$  (b)は  $2\theta$  の関数である。

10

表 A-2

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å)	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
4.811	18.424 $\pm$ 1.148	w
6.571	13.468 $\pm$ 0.614	m-vs
6.888	12.847 $\pm$ 0.559	m-s
9.675	9.143 $\pm$ 0.283	m-vs
9.894	8.941 $\pm$ 0.270	m-vs
19.888	4.462 $\pm$ 0.067	w-m

(a)= $\pm 0.3^\circ$

20

30

## 【 0 0 2 6 】

本発明の一態様によれば、上記の X 線回折スペクトルは、下記表 B - 1 または表 B - 2 に実質的に示されている X 線回折ピークを、さらに有していてもよい。

## 【 0 0 2 7 】

40

50

【表 3】

表 B-1

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å) <sup>(b)</sup>	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
8.225	10.741	w
15.592	5.679	w
22.031	4.031	w-m
22.435	3.960	w-m

(a)= $\pm 0.3^\circ$  (b)は  $2\theta$  の関数である。

10

表 B-2

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å) <sup>(b)</sup>	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
8.225	10.755 $\pm$ 0.392	w
15.592	5.681 $\pm$ 0.109	w
22.031	4.032 $\pm$ 0.054	w-m
22.435	3.960 $\pm$ 0.052	w-m
25.330	3.514 $\pm$ 0.041	w

(a)= $\pm 0.3^\circ$  .

20

## 【0028】

本発明の一態様によれば、上記の X 線回折スペクトルは、任意で、下記表に実質的に示されている X 線回折ピークをさらに有している。

## 【0029】

【表 4】

$2\theta$ (°) <sup>(a)</sup>	d 距離 (Å) <sup>(b)</sup>	相対強度 ( $I/I_0 \times 100$ )
14.294	6.194 $\pm$ 0.129	w
16.909	5.241 $\pm$ 0.092	w
19.156	4.630 $\pm$ 0.072	w-m
19.517	4.546 $\pm$ 0.069	w-m
21.162	4.196 $\pm$ 0.059	w-m

(a)= $\pm 0.3^\circ$

30

40

## 【0030】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブ SCM - 15 の化学組成式は、「 $SiO_2 \cdot GeO_2$ 」で示される。モレキュラーシーブは、とりわけ合成の直後において、ある程度の水分および有機物（特に、有機テンプレート剤）を含んでいる場合があることが知られている。しかし、本発明においては、水分および有機物の量を特定する必要はないと考えられる。なぜならば、水分および有機物の存在または不存在は、モレキュラーシーブの X

50

R Dスペクトルに実質的な影響を及ぼさないからである。この観点に立つと、上記の化学組成式は、実際には、水および有機物を除くモレキュラーシーブの化学組成を表している。また、上記の化学組成式が、SCM-15モレキュラーシーブの骨格の化学組成を表していることは明白である。あるいは、上記の化学組成式は、焼成されたSCM-15モレキュラーシーブの化学組成式を表していてもよい。

【0031】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15において、ケイ素のゲルマニウムに対するモル比は、 $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2$  1を満たす。このモル比は、好ましくは $1 \leq \text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 \leq 15$ であり、好ましくは $1 \leq \text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 \leq 10$ であり、より好ましくは $2.5 \leq \text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 \leq 5$ である。

10

【0032】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15において、骨格上のゲルマニウムの一部を、ケイ素およびゲルマニウム以外の3価または4価の元素で置換してもよい。このときの置換率は、10%未満である。「置換率」というパラメータは、無次元である。ゲルマニウムが3価の元素（ホウ素またはアルミニウムなど）で置換される場合、置換率 =  $2 \times 2 \text{O}_3 / (2 \times 2 + \text{GeO}_2) \times 100\%$  である（式中、Xは3価の元素である）。ゲルマニウムが4価の元素（スズ、ジルコニウムまたはチタンなど）で置換される場合、置換率 =  $\text{YO}_2 / (\text{YO}_2 + \text{GeO}_2) \times 100\%$  である（式中、Yは4価の元素である）。置換率の計算には、対応する酸化物のモル数を用いる。

【0033】

モレキュラーシーブSCM-15の比表面積（BET法による）は、 $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、好ましくは $130 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、より好ましくは $200 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。

20

【0034】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15のミクロ細孔容積（tプロット法による）は、 $0.04 \sim 0.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であり、好ましくは $0.05 \sim 0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であり、より好ましくは $0.09 \sim 0.18 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である。

【0035】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15は、以下のプロセスによって合成することができる。この観点において、本発明はまた、(i)ケイ素源、ゲルマニウム源、フッ素源、有機テンプレート剤および水を含んでいる混合物、または、(ii)上記成分から構成されている混合物（以下、総称して「混合物」と称する）を結晶化させて、モレキュラーシーブを得る工程を含む、モレキュラーシーブSCM-15の合成方法にも関する。

30

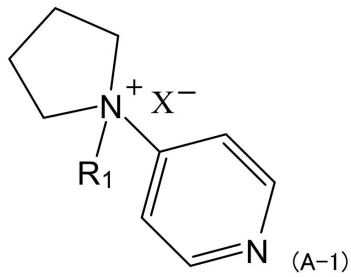
【0036】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、有機テンプレート剤は、4-ピロリジニルピリジンまたは式(A-1)、式(A-2)もしくは式(A-3)で表される四級アンモニウム形態から選択される。好ましくは、有機テンプレート剤は、4-ピロリジニルピリジンである。これらの有機テンプレート剤は、単独で使用してもよいし、所望の比率で組合せて使用してもよい。

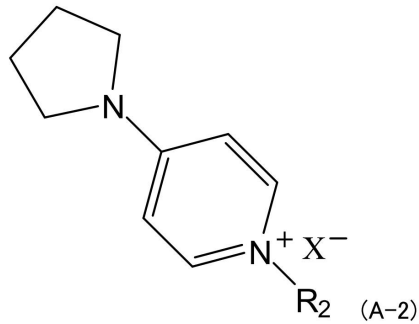
40

【0037】

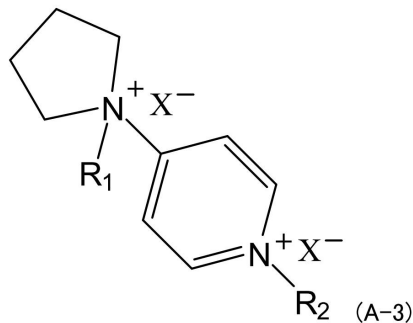
## 【化 1】



10



20



## 【 0 0 3 8 】

30

各式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立に、 $H$  または  $C_1 \sim 8$  アルキルであり、好ましくは  $C_1 \sim 4$  アルキルであり、より好ましくは  $C_1 \sim 2$  アルキルである。 $X^-$  は、それぞれ独立に、ハロゲンイオン ( $Cl^-$ 、 $Br^-$  および  $I^-$  など) および水酸化物イオン ( $OH^-$ ) であり、好ましくは水酸化物イオン ( $OH^-$ ) である。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、結晶化工程は、本技術分野で従来公知の任意の方法により実行できる。一例としては、(i) ケイ素源、ゲルマニウム源、フッ素源、有機テンプレート剤および水を特定の比率で混合し、(ii) 結晶化条件下にて、得られた混合物を水熱結晶化させる方法が挙げられる。必要に応じて、攪拌してもよい。

40

## 【 0 0 4 0 】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、この目的のために本技術分野で従来使用されている任意のケイ素源を、ケイ素源として使用できる。その例としては、ケイ酸、シリカゲル、シリカゾル、テトラアルキルオルトシリケートおよび水ガラスが挙げられる。これらのケイ素源は単独で使用してもよいし、所望の比率で組合せて使用してもよい。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、この目的のために本技術分野で従来使用されている任意のゲルマニウム源を、ゲルマニウム源として使用できる。その例としては、酸化ゲルマニウム、硝酸ゲルマニウムおよびテトラアルコキシゲル

50

マニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、本技術分野で従来使用されている任意のフッ素源を、フッ素源として使用できる。その例としては、フッ化物またはその水溶液（特に、フッ化水素酸など）が挙げられる。

【0043】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、ケイ素源（ $\text{SiO}_2$ として計算する）、ゲルマニウム源（ $\text{GeO}_2$ として計算する）、フッ素源（ $\text{F}$ として計算する）、有機テンプレート剤および水のモル比は、一般的に、 $1 : (0 \sim 1) : (0.1 \sim 2.0) : (0.1 \sim 2.0) : (0.1 \sim 2.0) : (3 \sim 30)$ である。好ましくは $1 : (1/15 \sim 1.5) : (0.2 \sim 1.5) : (0.2 \sim 1.5) : (4 \sim 25)$ である。より好ましくは $1 : (0.1 \sim 0.5) : (0.4 \sim 1.2) : (0.4 \sim 1.2) : (5 \sim 20)$ である。より好ましくは $1 : (0.2 \sim 0.4) : (0.6 \sim 1.0) : (0.6 \sim 1.0) : (5 \sim 15)$ である。

10

【0044】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、結晶化条件は以下の通りである。

- ・結晶化温度： $131 \sim 210$ 、好ましくは $150 \sim 190$ 、より好ましくは $160 \sim 180$
- ・結晶化時間： $1 \sim 20$ 日間、好ましくは $2 \sim 10$ 日間、より好ましくは $2 \sim 7$ 日間。

20

【0045】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、結晶化前にエージング工程が含まれる。エージング条件は、以下の通りである。

- ・エージング温度： $50 \sim 90$
- ・エージング時間： $2$ 時間 $\sim 2$ 日間。

【0046】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、ゲルマニウム原子がケイ素およびゲルマニウム以外の3価または4価の元素で置換される場合に、当該ケイ素およびゲルマニウム以外の3価または4価の元素源は（好ましくは、当該ケイ素およびゲルマニウム以外の3価または4価の元素の酸化物源は）、上記の混合物に加えらる。酸化物源としては、酸化ホウ素源、酸化アルミニウム源、酸化スズ源、酸化ジルコニウム源、酸化チタン源からなる群より選ばれる1種類以上が好ましい。酸化アルミニウム源の具体例としては、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミニウム塩、カオリンおよびモンモリロナイトからなる群より選択される1種類以上が挙げられる。酸化ホウ素源の具体例としては、酸化ホウ素、ホウ砂、メタホウ酸ナトリウム、ホウ酸からなる群より選択される1種類以上が挙げられる。酸化スズ源の具体例としては、四塩化スズ、塩化スズ（ $\text{II}$ ）、アルキルスズ、アルコキシスズ、有機スズ酸塩からなる群より選択される1種類以上が挙げられる。ジルコニウム源の具体例としては、ジルコニウム塩（例えば、硝酸ジルコニウムまたは硫酸ジルコニウム）、アルキルジルコニウム、アルコキシジルコニウム、および有機ジルコニウム酸塩からなる群より選択される1種類以上が挙げられる。酸化チタン源の具体例としては、テトラアルキルチタン酸塩（例えば、チタン酸テトラメチル、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラプロピル、チタン酸テトラ- $n$ -ブチル）、 $\text{TiCl}_4$ 、ヘキサフルオロチタン酸、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、およびこれらの加水分解生成物から選択される1種類以上が挙げられる。

30

40

【0047】

本発明によれば、モレキュラーシーブの合成方法において使用される際の、酸化物源（対応する酸化物として計算する）のゲルマニウム源（ $\text{GeO}_2$ として計算する）に対するモル比は、一般的に、 $(0.01 \sim 0.1) : 1$ であり、好ましくは $(0.02 \sim 0.08) : 1$ である。

【0048】

50

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、結晶化の完了後、従来公知の任意の分離方法によって、得られた反応混合物からモレキュラーシーブを生成物として分離できる。これにより、モレキュラーシーブSCM-15が得られる（これを、モレキュラーシーブSCM-15の合成形態とも称する）。分離方法の例としては、得られた反応混合物を、濾過、洗浄および乾燥する方法が挙げられる。

【0049】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、濾過、洗浄および乾燥は、本技術分野で従来公知の任意の方法によって行ってもよい。具体例としては、得られた反応混合物を、単に吸引濾過すればよい。洗浄の例としては、脱イオン水による洗浄が挙げられる。乾燥温度は、例えば40～250であり、好ましくは60～150である。乾燥時間は、例えば8～30時間であり、好ましくは10～20時間である。乾燥は、常圧下または減圧下で行うことができる。

10

【0050】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、モレキュラーシーブSCM-15を焼成しなくてもよい。この場合であっても、必要であれば、モレキュラーシーブ中に存在しうる有機物（特に、有機テンプレート剤）をUV/オゾン法によって除去できる。これによって、有機物を含んでいないモレキュラーシーブを得ることができる。このようなモレキュラーシーブもまた、本発明に係るモレキュラーシーブSCM-15の合成された形態に属しており、「モレキュラーシーブSCM-15の合成された形態」と称される。UV/オゾン法は本技術分野で周知である。その具体例としては、紫外線ランプから2～3mmの距離にモレキュラーシーブを配置して、当該モレキュラーシーブに、波長184～257nmの紫外光を12～48時間照射する方法が挙げられる。紫外光は、箱内に封入した低圧水銀灯または中圧水銀灯（10～20mW・cm<sup>-2</sup>）によって発生させることができる。

20

【0051】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブの合成方法において、結晶化によって得られたモレキュラーシーブを、必要に応じて焼成してもよい。これによって、有機テンプレート剤（および、もし存在していれば水など）を除去する。このようにして、焼成されたモレキュラーシーブを得る（これを、「焼成された形態のモレキュラーシーブSCM-15」とも称する）。焼成は、本技術分野で従来公知の任意の方法で行うことができる。例えば、焼成温度は、一般的には300～750であり、好ましくは400～600である。焼成時間は、一般的には1～10時間、好ましくは3～6時間である。さらに、焼成は一般的に、酸素含有雰囲気下で行われる（空気雰囲気または酸素雰囲気など）。

30

【0052】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15は、任意の物理的形状をとりうる（粉末、顆粒、または成形品（例えば、棒状、クローバー状）など）。これらの物理的形状は、本技術分野で従来公知の任意の方法で得られ、特に限定されない。

【0053】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15は、他の材料と組合せて使用できる。これによって、モレキュラーシーブ組成物が得られる。他の材料の例としては、活性物質および不活性物質が挙げられる。活性物質の例としては、合成ゼオライト、天然ゼオライトが挙げられる。不活性物質（一般的には「バインダー」と称する）の例としては、粘土、白土、アルミナが挙げられる。これらの他の材料は、単独で使用してもよいし、任意の比率で組合せて使用してもよい。他の材料の量は、本技術分野で従来使用されている量を参照でき、特に限定されない。

40

【0054】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15またはモレキュラーシーブ組成物は、吸着剤として使用できる（例えば、気相または液相中の複数の成分の混合物から、1種類以上の成分を分離するための吸着剤）。したがって、混合物とモレキュラーシーブSCM-15またはモレキュラーシーブ組成物とを接触させることによって、複数成分

50

の混合物から、1種類以上の成分を選択的に吸着させて、当該成分を部分的または実質的に完全に分離していてもよい。

【0055】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブSCM-15またはモレキュラーシーブ組成物は、触媒としても（または、触媒の触媒活性を有している成分としても）使用できる。これらを直接触媒として使用してもよいし、本技術分野において従来行われているモレキュラーシーブに必要な処理または変換（イオン交換など）を施した後に触媒として使用してもよい。この目的のために、本発明の一態様によれば、例えば、上記の触媒の存在下にて反応物質（炭化水素など）に所定の反応を起こさせ、それによって目的生成物を得ることができる。

10

【実施例】

【0056】

実施例を参照しながら、本発明に関してさらに詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

〔実施例1〕

脱イオン水：43.2g、有機テンプレート剤（4-ピロリジニルピリジン（98重量%））：42.63g、酸化ゲルマニウム（99重量%）：8.37g、フッ化水素酸（40重量%）：14.0g、およびシリカゾル（SiO<sub>2</sub>が40重量%）：60.0gを、均一に混合して反応混合物を得た。反応混合物の材料比（モル比）は、以下の通りであった。

20

$$\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 5$$

$$\text{テンプレート剤} / \text{SiO}_2 = 0.70$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.70$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 12.$$

【0058】

均一に混合した後、混合物をステンレス製反応器に投入し、80℃の水浴中にて2時間エージングさせた。次に、170℃にて、攪拌しながら5日間結晶化させた。結晶化の後、溶液を濾過および洗浄し、120℃にて12時間乾燥させて、モレキュラーシーブを得た。

【0059】

生成物であるモレキュラーシーブ（合成された形態）のXRDスペクトルデータを表1に示し、XRDスペクトルを図1に示した。

30

【0060】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP原子発光分光法）で測定したところ、SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> = 5.1であった。

【0061】

40

50

## 【表 5】

表 1

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$(I/I_0) \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$(I/I_0) \times 100$
4.829	18.2824	2.4	25.279	3.5202	6.8
6.594	13.393	65.4	25.633	3.4724	5.3
6.889	12.8198	32	26.243	3.393	9.3
8.234	10.7289	13.6	26.58	3.3507	10.1
9.691	9.1187	77.1	27.903	3.1949	5.2
9.892	8.9341	100	28.435	3.1362	3.8
10.296	8.5844	1	28.692	3.1088	5
11.89	7.4371	1.2	28.948	3.0818	6.6
13.147	6.7288	4.4	29.385	3.037	3.7
13.5	6.5536	2.4	30.11	2.9655	4.2
14.215	6.2255	2.3	30.976	2.8845	1
15.613	5.671	8.4	31.374	2.8489	1.4
16.084	5.5059	1.4	31.727	2.8179	2.7
16.541	5.355	6.2	32.007	2.7939	2.2
16.931	5.2324	9.7	32.419	2.7594	2.1
17.821	4.9731	2.8			
19.199	4.6191	5.8			
19.46	4.5577	11			
19.911	4.4554	18.9			
20.779	4.2713	9.7			
21.115	4.2041	16.8			
21.589	4.1129	11			
22.042	4.0293	26.2			
22.477	3.9523	21.8			
23.066	3.8528	4			
23.487	3.7846	9			
23.957	3.7115	6.6			
24.511	3.6288	3.8			
24.98	3.5617	2.2			

10

20

## 【0062】

## 〔実施例 2〕

反応混合物を以下の比（モル比）で調製したこと以外は、実施例 1 を繰返した。

$$\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 4$$

$$\text{テンプレート剤} / \text{SiO}_2 = 0.60$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.60$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 10.$$

## 【0063】

均一に混合した後、混合物をステンレス製反応器に投入し、80 の水浴中にて 3 時間エージングさせた。次に、165 にて、攪拌しながら 4 日間結晶化させた。

## 【0064】

生成物（合成された形態）の XRD スペクトルデータを表 2 に示す。XRD スペクトルは図 1 のものと同様であった。

## 【0065】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP 原子発光分光法）で測定したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 4.2$  であった。

## 【0066】

30

40

50

## 【表 6】

表 2

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	$I/I_0 \times 100$
4.817	18.33	2.3	25.276	3.5207	6.9
6.578	13.4255	60.6	25.631	3.4726	5.5
6.873	12.8496	32.1	26.245	3.3929	7.2
8.292	10.6542	12.3	26.543	3.3554	10.2
9.674	9.1353	76.2	27.918	3.1931	5.1
9.889	8.9367	100	28.418	3.1381	3
10.295	8.5851	1.3	28.671	3.111	5.1
11.898	7.4319	1.1	28.91	3.0858	5.2
13.128	6.7384	4.4	29.381	3.0374	3.3
13.52	6.544	2	30.09	2.9674	4.3
14.224	6.2217	2.2	30.979	2.8842	1.5
15.612	5.6713	9.9	31.71	2.8194	2.5
16.083	5.5064	1.2	31.984	2.7959	1.9
16.521	5.3614	6	32.576	2.7464	2
16.912	5.2383	9.8	33.326	2.6863	2.1
17.88	4.9567	2.2	34.786	2.5768	2.3
19.163	4.6277	5.1	35.219	2.5461	3
19.44	4.5624	10.2	35.834	2.5038	2.7
19.873	4.4639	17.6			
20.76	4.2751	10			
21.096	4.2078	18.9			
21.569	4.1166	9.4			
22.023	4.0327	28.2			
22.495	3.9491	22.7			
23.011	3.8618	3.4			
23.485	3.7849	9.5			
23.937	3.7144	6.5			
24.505	3.6296	4.2			

10

20

30

## 【0067】

〔実施例3〕

反応混合物を以下の比（モル比）で調製したこと以外は、実施例1を繰返した。

$$\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 4$$

$$\text{テンプレート剤} / \text{SiO}_2 = 0.66$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.66$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 8.$$

## 【0068】

均一に混合した後、混合物をステンレス製反応器に投入し、170にて、攪拌しながら5日間結晶化させた。

40

## 【0069】

生成物（合成された形態）のXRDスペクトルデータを表3に示す。XRDスペクトルは図1のものと同様であった。

## 【0070】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP原子発光分光法）で測定したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 4.4$ であった。

## 【0071】

50

## 【表 7】

表 3

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.739	18.6329	2.1	30.935	2.8883	1.3
6.516	13.5541	85.9	31.606	2.8285	3.4
6.81	12.9693	38	31.905	2.8027	2
8.23	10.7341	20	32.32	2.7676	2
9.579	9.225	74.3	33.209	2.6955	2.4
9.811	9.0075	100	34.076	2.6289	1.5
10.228	8.6416	5	34.707	2.5825	2.5
11.618	7.6103	0.9	35.16	2.5503	3.4
13.167	6.7185	5.7	35.655	2.516	6.4
14.147	6.2553	2.3	37.056	2.424	0.5
15.533	5.7	26.8	37.906	2.3716	1.4
16.003	5.5338	2	38.238	2.3518	1.1
16.441	5.3871	6.5	38.853	2.3159	1.7
16.832	5.2629	9.8	39.442	2.2827	3.9
17.703	5.0059	4.8	40.407	2.2304	2.5
19.084	4.6466	5.2	41.791	2.1597	1.7
19.358	4.5814	10.5	42.38	2.131	1.6
19.794	4.4816	21.5	44.236	2.0458	1.3
20.664	4.2948	16.1	44.669	2.027	1.2
21.017	4.2235	21.5	45.106	2.0084	2.1
21.492	4.1312	16.6	46.464	1.9527	2.6
21.944	4.0471	32.3	46.76	1.9411	2.7
22.34	3.9762	23.4	48.103	1.89	0.8
22.932	3.875	5.2	48.57	1.8729	0.5
23.404	3.7978	10.5	49.149	1.8522	1.7
23.838	3.7296	10.7	49.759	1.8309	3.1
24.41	3.6435	7.5	51.144	1.7845	1.4
24.908	3.5719	3.1	51.814	1.763	0.8
25.178	3.5341	7.2	53.489	1.7117	0.8
25.674	3.4669	10.3			
26.106	3.4105	18.9			
26.462	3.3655	14.2			
26.913	3.3101	1.3			
27.823	3.2039	7.3			
28.554	3.1234	6.7			
28.867	3.0903	10.7			
29.28	3.0476	3.3			
29.973	2.9787	4.8			

10

20

30

## 【0072】

## 〔実施例 4〕

反応混合物を以下の比（モル比）で調製したこと以外は、実施例 1 を繰返した。

$$\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 5$$

$$\text{テンプレート剤} / \text{SiO}_2 = 0.60$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.60$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 12.$$

40

## 【0073】

均一に混合した後、混合物をステンレス製反応器に投入し、150 にて、攪拌しながら 5 日間結晶化させた。

## 【0074】

生成物（合成された形態）の XRD スペクトルデータを表 4 に示す。XRD スペクトルは図 1 のものと同様であった。

## 【0075】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP 原子発光分光法）で測定したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 5.3$  であった。

## 【0076】

50

## 【表 8】

表 4

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.901	18.0158	1.2	30.249	2.9522	4.2
6.712	13.1586	100	31.49	2.8386	3.6
7.007	12.6053	24.3	31.892	2.8038	2.2
8.372	10.552	37.9	32.167	2.7804	2.1
9.797	9.0205	42.8	32.619	2.7429	3.3
10.026	8.8154	63.7	33.522	2.671	2.6
10.421	8.4815	5.4	35.075	2.5562	1.5
11.761	7.5182	1.3	35.733	2.5107	7.5
13.399	6.6027	7.7	36.047	2.4895	3.9
13.657	6.4786	6.1	36.566	2.4554	1.5
14.382	6.1533	1.5	37.908	2.3715	1.1
15.729	5.6293	20.1	38.276	2.3495	1.8
16.208	5.464	1.8	38.538	2.3341	1.1
16.698	5.3049	6	39.224	2.2949	1.5
17.055	5.1947	9.8	39.797	2.2631	3.1
18.038	4.9137	6.1	40.701	2.2149	3.4
19.324	4.5894	6.5	42.047	2.1471	1.5
19.634	4.5178	9.5	42.759	2.113	1.3
20.068	4.4211	24.8	43.965	2.0578	1.4
20.859	4.255	11.6	44.474	2.0354	2.1
21.391	4.1504	26.8	45	2.0128	1.3
21.726	4.0872	33.5	45.462	1.9935	1.5
22.182	4.0042	26.6	46.78	1.9403	3.8
22.597	3.9317	17.8	47.037	1.9303	4
23.191	3.8323	6	48.342	1.8812	1.3
23.68	3.7542	9.6	49.547	1.8383	1
24.015	3.7025	7.1			
24.668	3.606	4.9			
25.039	3.5535	4.9			
25.417	3.5014	8.9			
25.791	3.4514	10.6			
26.323	3.383	3.1			
26.835	3.3195	9.4			
27.21	3.2746	2.3			
28.097	3.1732	6.1			
28.77	3.1005	6.7			
29.047	3.0716	12.5			
29.612	3.0143	3.6			

10

20

30

## 【0077】

〔実施例 5〕

反応混合物を以下の比（モル比）で調製したこと以外は、実施例 1 を繰返した。

$$\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 3.5$$

$$\text{テンプレート剤} / \text{SiO}_2 = 0.72$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.72$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 9.$$

40

## 【0078】

均一に混合した後、混合物をステンレス製反応器に投入し、150 にて、攪拌しながら 5 日間結晶化させた。

## 【0079】

生成物（合成された形態）の XRD スペクトルデータを表 5 に示す。XRD スペクトルは 図 1 のものと同様であった。

## 【0080】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP 原子発光分光法）で測定したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 3.9$  であった。

## 【0081】

50

## 【表 9】

表 5

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.741	18.6215	1.6	30.346	2.9429	3
6.555	13.4725	100	31.331	2.8526	1.7
6.833	12.9252	25.3	31.734	2.8174	1.7
8.234	10.7291	29.7	32.004	2.7942	1.3
9.638	9.169	49.7	32.46	2.756	2
9.87	8.954	80.7	33.404	2.6803	2.1
10.262	8.6126	6	34.876	2.5704	0.9
13.186	6.7089	4.9	35.319	2.5392	2.5
13.501	6.5531	4.1	35.635	2.5174	3.6
14.207	6.2287	1.6	35.968	2.4948	2.3
15.572	5.6859	12	37.329	2.4069	1
16.578	5.3431	6.4	38.334	2.3461	1.5
16.894	5.2436	6.9	39.093	2.3023	1.2
17.822	4.9729	3	39.596	2.2742	2.3
18.826	4.7098	2.4	40.565	2.2221	2.4
19.221	4.6138	4.2	42.559	2.1224	1.2
19.494	4.5497	6.4	43.865	2.0623	0.9
19.894	4.4592	21.2	44.312	2.0425	1.3
20.72	4.2833	10.9	44.948	2.015	1
21.45	4.1391	22.9	45.357	1.9978	0.9
22.023	4.0328	19.3			
22.44	3.9587	14.4			
23.089	3.849	4.3			
23.524	3.7788	12.9			
23.914	3.718	3.3			
24.454	3.6371	2.2			
24.894	3.5737	1.6			
25.242	3.5253	5			
25.618	3.4744	6.9			
26.208	3.3975	2.6			
26.679	3.3386	9.8			
27.96	3.1885	3			
28.592	3.1194	6.8			
28.907	3.0861	6.4			
29.48	3.0274	2			

10

20

30

## 【0082】

## 〔実施例6〕

ホウ素源としてホウ酸を系中に加えて、ゲルマニウム源の一部を置換した。交換比率は、1%であった。それ以外は、実施例1を繰返した。

## 【0083】

生成物（合成された形態）のXRDスペクトルデータを表6に示す。XRDスペクトルは図1のものと同様であった。

40

## 【0084】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP原子発光分光法）で測定したところ、 $SiO_2 / GeO_2 = 5.4$ であり、 $SiO_2 / B_2O_3 = 991.3$ であった。

## 【0085】

50

## 【表 10】

表 6

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.822	18.3094	2.3	30.074	2.969	3
6.613	13.3545	100	31.374	2.8488	2.9
6.892	12.8156	25.3	31.783	2.8132	2.6
8.312	10.6289	29.4	32.119	2.7845	1.7
9.678	9.1317	50	32.537	2.7496	2
9.911	8.9171	80.2	33.386	2.6816	1.8
10.322	8.5629	8.7	35.278	2.542	2.7
11.193	7.8986	0.7	35.715	2.5119	4.7
11.629	7.6033	0.9	38.158	2.3565	1.3
13.283	6.6601	6.8	39.105	2.3016	1.1
13.52	6.544	4.3	39.661	2.2706	2.8
14.233	6.2178	1.6	40.605	2.22	2.2
15.63	5.6647	21.3	42.638	2.1187	1.2
16.085	5.5056	2.1	43.787	2.0657	0.9
16.598	5.3366	5.1	44.294	2.0433	1.5
16.916	5.2371	6.9	44.874	2.0182	1.2
17.939	4.9405	4.8	45.419	1.9952	1.5
19.239	4.6097	3	46.9	1.9356	2.9
19.497	4.5491	7.2	48.306	1.8825	1
19.933	4.4506	20.4	48.7	1.8682	0.8
20.777	4.2716	14.4			
21.214	4.1846	17.2			
21.626	4.1058	24.8			
22.043	4.0292	21.4			
22.459	3.9554	16.5			
23.167	3.8361	4.6			
23.561	3.7729	11			
23.915	3.7178	7.2			
24.527	3.6264	3.8			
25.005	3.5581	3.9			
25.297	3.5178	6.8			
25.789	3.4517	8.7			
26.243	3.3931	4.8			
26.64	3.3433	5.6			
27.921	3.1929	3.3			
28.613	3.1172	6.3			
28.948	3.0819	8.8			
29.46	3.0295	2.1			

10

20

30

## 【0086】

〔実施例7〕

チタン源としてチタン酸テトラブチルを系中に加えて、ゲルマニウム源の一部を置換した。交換比率は、2%であった。それ以外は、実施例1を繰返した。

## 【0087】

生成物（合成された形態）のXRDスペクトルデータを表7に示す。XRDスペクトルは図1のものと同様であった。

40

## 【0088】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP原子発光分光法）で測定したところ、 $SiO_2 / GeO_2 = 5.2$ であり、 $SiO_2 / TiO_2 = 197.2$ であった。

## 【0089】

50

## 【表 1 1】

表 7

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.831	18.27649	4	30.1134	2.965184	4.25
6.5962	13.38897	63	30.9796	2.884222	1.25
6.8914	12.81609	32.05	31.3778	2.848522	1.95
8.2366	10.72574	12.95	31.731	2.817616	2.3
9.6938	9.11644	76.65	32.0112	2.793589	2.1
9.895	8.931518	100	32.4234	2.759009	2.1
10.2992	8.581884	1.15	33.3326	2.685801	2.2
11.8934	7.435085	1.15	34.1988	2.61973	1.3
13.1506	6.726979	4.4	34.83	2.573686	1.6
13.5038	6.551815	2.2	35.2462	2.544242	3.15
14.219	6.223833	2.25	35.8744	2.501117	2.9
15.6172	5.669621	9.15	38.0476	2.363106	1.2
16.0884	5.504613	1.3	39.0508	2.304677	1.2
16.5456	5.353521	6.1	39.528	2.277946	2.8
16.9358	5.231045	9.75	40.5332	2.223744	2.15
17.826	4.971771	2.5	42.4654	2.126925	1.05
19.2042	4.617964	5.45	43.683	2.070421	0.95
19.4654	4.556583	10.6	44.3132	2.042428	0.8
19.9166	4.454362	18.25	44.7354	2.024128	1.2
20.7848	4.270113	9.85	45.3056	1.999969	1.7
21.121	4.202895	17.85	46.5658	1.948737	2
21.5952	4.111665	10.2	46.922	1.93477	1.25
22.0484	4.028164	27.2	49.2602	1.848265	0.7
22.4836	3.951168	22.25			
23.068	3.852375	3.7			
23.4892	3.78424	9.25			
23.9594	3.711028	6.55			
24.5136	3.62837	4			
24.9828	3.561279	4.55			
25.282	3.519807	6.15			
25.6362	3.471973	5.3			
26.245	3.392799	8.25			
26.5822	3.350521	10.15			
27.9054	3.194581	5.15			
28.4376	3.135994	3.4			
28.6948	3.108467	5.05			
28.951	3.081539	5.9			
29.3882	3.036683	3.5			

10

20

30

## 【0090】

〔実施例 8〕

反応混合物を以下の比（モル比）で調製したこと以外は、実施例 1 を繰返した。

$$\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 4$$

$$\text{テンプレート剤} / \text{SiO}_2 = 0.9$$

$$\text{F} / \text{SiO}_2 = 0.9$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 11.$$

40

## 【0091】

均一に混合した後、混合物をステンレス製反応器に投入し、170 にて、攪拌しながら 6 日間結晶化させた。

## 【0092】

生成物（合成された形態）の XRD スペクトルデータを表 8 に示し、XRD スペクトルを図 2 に示した。

## 【0093】

生成したモレキュラーシーブを誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP 原子発光分光法）で測定したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{GeO}_2 = 4.2$  であった。

## 【0094】

50

## 【表 1 2】

表 8

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$	$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.741	18.6215	1.6	25.242	3.5253	5
6.555	13.4725	100	25.618	3.4744	6.9
6.833	12.9252	25.3	26.208	3.3975	2.6
8.234	10.7291	29.7	26.679	3.3386	9.8
9.638	9.169	49.7	27.96	3.1885	3
9.87	8.954	80.7	28.592	3.1194	6.8
13.186	6.7089	4.9	28.907	3.0861	6.4
13.501	6.5531	4.1	29.48	3.0274	2
14.207	6.2287	1.6	30.346	2.9429	3
15.572	5.6859	12	31.331	2.8526	1.7
16.578	5.3431	6.4	31.734	2.8174	1.7
16.894	5.2436	6.9	32.004	2.7942	1.3
17.822	4.9729	3	32.46	2.756	2
18.826	4.7098	2.4	33.404	2.6803	2.1
19.221	4.6138	4.2	34.876	2.5704	0.9
19.494	4.5497	6.4	35.319	2.5392	2.5
19.894	4.4592	21.2	35.635	2.5174	3.6
20.72	4.2833	10.9	35.968	2.4948	2.3
21.45	4.1391	22.9			
22.023	4.0328	19.3			
22.44	3.9587	14.4			
23.089	3.849	4.3			
23.524	3.7788	12.9			
23.914	3.718	3.3			
24.454	3.6371	2.2			
24.894	3.5737	1.6			

10

20

## 【0095】

生成物を空気雰囲気中にて550℃にて6時間焼成した。得られた試料（焼成された形態）のXRDスペクトルを図3に示し、スペクトルデータを表9に示した。

焼成された試料の比表面積（BET法）は、 $337.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、窒素への浸漬により測定したマイクロ細孔容積（t-プロット法）は、 $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

30

## 【0096】

40

50

## 【表 13】

表 9

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{Å}$	$I/I_0 \times 100$
4.816	18.3323	2.2
6.604	13.3741	100
6.965	12.6807	34.7
8.39	10.5297	30.9
9.682	9.1272	29.7
9.976	8.859	50.8
13.249	6.6769	6.6
14.22	6.2232	7.5
15.124	5.8531	6.1
15.554	5.6923	18.5
17.26	5.1334	2.3
17.908	4.9492	3.8
19.487	4.5515	3.7
19.966	4.4433	9.2
20.203	4.3917	8
20.574	4.3135	6.5
21.174	4.1924	7.1
21.735	4.0855	21.5
22.24	3.9939	11.8
22.408	3.9643	11.4
23.748	3.7435	6.9
25.221	3.5282	6.4
25.681	3.466	11.5
26.224	3.3955	3.8
26.683	3.3381	4.7
27.12	3.2852	3.2
28.786	3.0988	7.3
30.163	2.9604	2.9
31.189	2.8654	2.6
32.237	2.7746	3.5
35.543	2.5237	4.9
36.185	2.4804	2
38.257	2.3506	1.8
46.871	1.9367	1.7

10

20

30

## 【0097】

## 〔実施例9〕

実施例8で得たモレキュラーシーブ焼成体と、 $Al(NO)_3$ 水溶液(0.7重量)とを、三つ首フラスコに投入した。重量比は、モレキュラーシーブ： $Al(NO)_3$ 水溶液 = 1：50とした。80の油浴中にて、攪拌しながら6時間反応させた。反応後、固形試料を遠心分離および洗浄し、100のオープンに入れて一晩乾燥させた。次に、乾燥させた試料を、0.01mol/LのHCl溶液と反応させた。重量比は、モレキュラーシーブ：HCl水溶液 = 1：50とした。反応は、室温にて、攪拌しながら6時間行った。反応後、固形試料を遠心分離および洗浄し、100のオープンで一晩乾燥させて、粉末を得た。生成物を誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP原子発光分光法)で測定したところ、 $SiO_2/GeO_2 = 5.8$ であり、 $SiO_2/Al_2O_3 = 112.5$ であった。

40

## 【0098】

## 〔実施例10〕

実施例9で合成した粉末試料3gと、アルミナ2gと、セスバニア粉末0.3gとを混合した。次に、硝酸5重量%と混練し、直径：1.6mm×長さ：2mmの棒状に押し出した。次に、110にて乾燥させて、空気雰囲気中にて550で6時間焼成して有機物を除去した。こうして、所望のモレキュラーシーブ組成物を合成した。このモレキュラーシーブ組成物は、吸着剤または触媒として使用できる。

## 【0099】

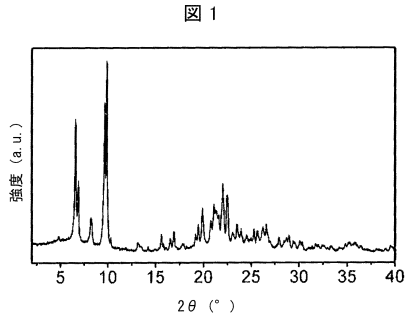
50

## 〔実施例 1 1〕

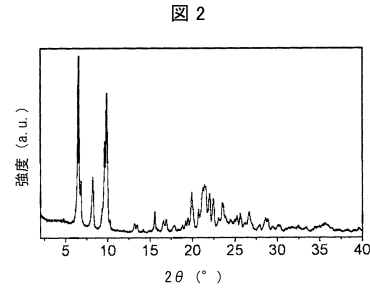
実施例 1 0 で合成したモレキュラーシーブ組成物を粉砕し、篩別した。粒子 3 0 m g ( 粒 径 : 2 0 ~ 4 0 メ ッ シ ュ ) を、パルス型固定床反応器に装填した。次に、3 0 0 の窒素 雰 囲 気 中 で 1 時 間 活 性 化 し て か ら、2 5 0 の 反 応 温 度 に 冷 却 し た。0 . 4  $\mu$  L の ク メ ン を、パルス試料注入モードにて短時間のうちに 1 回で反応器内に注入した。モレキュラー シーブ組成物を備えている床層にクメンを通すことにより、クメンを分解反応させた。反 応 後 の 混 合 物 を、ガスクロマトグラフィに直接供給して分析した。クメンの変換率は 3 3 . 7 % であり、主生成物はプロピレンおよびベンゼンであった。

## 【 図 面 】

## 【 図 1 】



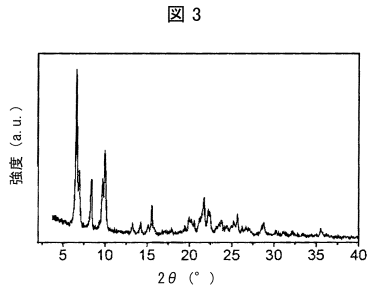
## 【 図 2 】



10

20

## 【 図 3 】



30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

**B 0 1 J 20/30 (2006.01)**

F I

B 0 1 J 20/30

B 0 1 J 20/18

C

A , S H A N G H A I 2 0 1 2 0 8 , C H I N A

## (74)代理人

110000338

特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT &amp; TRADEMARK

## (72)発明者

楊為民

中華人民共和国201208上海市浦東新区浦東北路1658号

## (72)発明者

王振東

中華人民共和国201208上海市浦東新区浦東北路1658号

## (72)発明者

羅翼

中華人民共和国201208上海市浦東新区浦東北路1658号

## (72)発明者

孫洪敏

中華人民共和国201208上海市浦東新区浦東北路1658号

## (72)発明者

張斌

中華人民共和国201208上海市浦東新区浦東北路1658号

## 審査官

佐藤 慶明

## (56)参考文献

特表2009-523114(JP,A)

特表2012-512800(JP,A)

特開2017-100934(JP,A)

特表2015-534939(JP,A)

特表2010-508233(JP,A)

米国特許出願公開第2016/0101985(US,A1)

特表2020-523272(JP,A)

## (58)調査した分野

(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4

B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 3 8 / 7 4