

(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2005-298328

(P2005-298328A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C01B 39/46

F 1

C01B 39/46

テーマコード(参考)

4 G 073

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2005-112215 (P2005-112215)  
 (22) 出願日 平成17年4月8日 (2005.4.8)  
 (31) 優先権主張番号 0403823  
 (32) 優先日 平成16年4月9日 (2004.4.9)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(特許庁注:以下のものは登録商標)

1. テフロン  
2. T E F L O N

(71) 出願人 591007826  
 アンスティテュ フランセ デュ ペトロ  
 ール  
 I N S T I T U T F R A N C A I S D  
 U P E T R O L  
 フランス国 92852 リュエイユ マ  
 ルメゾン セデックス アヴニュ ド ボ  
 ワーブレオ 1エ4  
 (74) 代理人 100083149  
 弁理士 日比 紀彦  
 (74) 代理人 100060874  
 弁理士 岸本 琢之助  
 (74) 代理人 100079038  
 弁理士 渡邊 彰

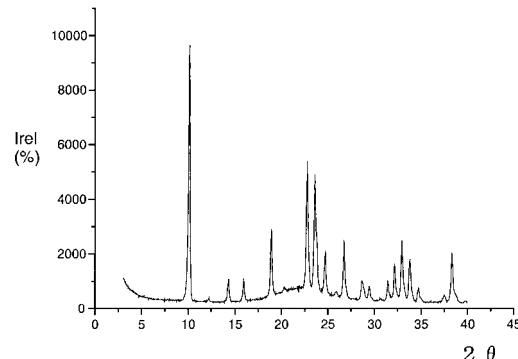
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ITQ-31 結晶固体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】新規な結晶構造を有する結晶固体の提供。  
 【解決手段】特定のX線回折パターンを有し、かつ、酸化物のモルについて無水物ベースで表して、次の一般式によって定義される化学組成;  $XO_2 : mYO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF$  (式中、Rは有機窒素含有化合物を表し、Xはゲルマニウム以外の1種以上の四価の元素を表し、Yはゲルマニウムを表し、Zは少なくとも1種の三価の元素を表し、Fはフッ素であり、並びにm、p、q、sは、各々、 $YO_2$ 、 $Z_2O_3$ 、R及びFのモル数を表し、mは0.01~1の範囲内にあり、pは0~0.5の範囲内にあり、qは0.01~0.7の範囲内にあり、sは0.01~0.7の範囲内にあり、及び比{ $(1+m)/p$ }は5以上である)を有する結晶固体。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも下表に示しているピークを包含するX線回折図を有し、

## 【表 1】

$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$ (°)	$I / I_0$
8. 72	10. 12	v s
7. 19	12. 29	v w
6. 17	14. 32	v w
5. 55	15. 93	v w
4. 69	18. 90	w
4. 36	20. 32	v w
3. 90	22. 72	m
3. 77	23. 55	m w
3. 73	23. 81	w
3. 60	24. 70	w
3. 43	25. 94	v w
3. 32	26. 76	w
3. 11	28. 66	v w
3. 03	29. 43	v w
2. 91	30. 65	v w
2. 84	31. 46	v w
2. 77	32. 18	w
2. 71	32. 95	w
2. 64	33. 81	w
2. 58	34. 74	v w
2. 39	37. 50	v w
2. 34	38. 33	w

(表中、 v w = 極めて強い ; m = 中程度 ; w = 弱い ; s = 強い ; m w = やや弱い ; v w =

40

極めて弱い。)

かつ、酸化物のモルについて無水物ベースで表して、次の一般式によって定義される化学組成 ;  $XO_2 : mYO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF$  (式中、 R は有機窒素含有化合物を表し、 X はゲルマニウム以外の 1 種以上の四価の元素を表し、 Y はゲルマニウムを表し、 Z は少なくとも 1 種の三価の元素を表し、 F はフッ素であり、 並びに m 、 p 、 q 、 s は、 各々、  $YO_2$  、  $Z_2O_3$  、 R 及び F のモル数を表し、 m は 0.01 ~ 1 の範囲内にあり、 p は 0 ~ 0.5 の範囲内にあり、 q は 0.01 ~ 0.7 の範囲内にあり、 s は 0.01 ~ 0.7 の範囲内にあり、 及び比 {  $(1 + m) / p$  } は 5 以上である ) を有する結晶固体 IQ - 31 。

50

**【請求項 2】**

Xがケイ素である、請求項1の結晶固体ITQ-31。

**【請求項 3】**

Zがアルミニウムである、請求項1または2の結晶固体ITQ-31。

**【請求項 4】**

請求項1～3のいずれか1つに記載の結晶固体ITQ-31の製造方法であって、少なくとも1種の酸化物XO<sub>2</sub>の少なくとも1つの給源、酸化物YO<sub>2</sub>の少なくとも1つの給源、随意の少なくとも1種の酸化物Z<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の少なくとも1つの給源、及び少なくとも1種の有機窒素含有テンプレートR又は窒素含有テンプレートR用の少なくとも1種の前駆体又は有機窒素含有テンプレートの少なくとも1種の分解生成物を混合する工程と、次いで前記結晶固体ITQ-31が形成するまで前記混合物について水熱処理を行なう工程とからなる、結晶固体ITQ-31の製造方法。10

**【請求項 5】**

前記反応混合物のモル組成が、

$$\begin{aligned} (XO_2 + YO_2) / Z_2O_3 &: \text{少なくとも } 5, \\ H_2O / (XO_2 + YO_2) &: 1 \sim 50, \\ R / (XO_2 + YO_2) &: 0.1 \sim 3, \\ F / (XO_2 + YO_2) &: 0.01 \sim 0.7 \\ YO_2 / XO_2 &: 0.01 \sim 1, \end{aligned}$$

である、請求項4の結晶固体ITQ-31の製造方法。20

**【請求項 6】**

Rが、化合物N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン又は化合物3-ジメチルアミン-1-プロピルアミンである、請求項4または5の製造方法。

**【請求項 7】**

種結晶が、前記反応混合物に加えられる、請求項4～6のいずれか1つの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規の結晶構造を有し、本明細書において以後、ITQ-31と呼ぶ新規の結晶固体、及び前記固体の製造方法に関する。30

**【背景技術】****【0002】**

新規のミクロ細孔モレキュラーシーブの開発は、近年、多種多様の部類の生成物の合成に役立ってきた。ゼオライト構造を持ち、含有する化学組成、細孔の直径、並びにミクロ細孔系の形態及び形状寸法によって特徴付けられる多種多様のアルミノケイ酸塩が開発されてきた。

**【0003】**

過去40年にわたり合成されたかなり多数の固体ゼオライトによって、吸着及び触媒作用の分野で著しい進歩が可能になった。引用できる例は、Yゼオライト（特許文献1を参照）及びZSM-5ゼオライト（特許文献2を参照）である。ゼオライトを含めて、毎年合成される新規のモレキュラーシーブの数は、絶えず増加しつつある。種々のモレキュラーシーブについての、より詳細な説明は、著書（非特許文献1を参照）から得ることができる。次を引用できる：NU-87ゼオライト（特許文献3を参照）、MCM-22ゼオライト（特許文献4を参照）、又はCLOタイプの構造を持つガロホスフェート（gallop phosphate）（クロベライト（cloverite））（特許文献5を参照）、又はゼオライトITQ-12（特許文献6を参照）、ITQ-13（特許文献7を参照）、CIT-5（特許文献8を参照）、ITQ-21（特許文献9を参照）、及びITQ-22（非特許文献2を参照）、SSZ-53（非特許文献3を参照）、SSZ-59（非特許文献4を参照）、SSZ-58（非特許文献5を参照）及びUZM-5（非特許文献6を参照）。40

**【0004】**

10

20

30

40

50

前記引用のゼオライトの中には、流動化剤 (mobilizing agent) が通常の水酸化物イオンではなく、米国特許（特許文献10を参照）において初めての製法によるフッ化物イオンであるフッ化物媒体の中で合成されたのもある。合成媒体のpHは一般に中性に近かった。そのようなフッ素含有反応系の1つの利点は、従来のOH<sup>-</sup>媒体（非特許文献7を参照）の中で得られたゼオライトより欠陥が少ない純粋なシリカ質ゼオライトの製造が可能であることである。フッ素含有反応媒体を使う場合の更に決定的利点は、ITQ-7、ITQ-13及びITQ-17ゼオライトの場合のように、4個の四面体の重複周期（double cycles）を含む新規の骨格トポロジーの生成も可能なことである。しかしながら、合成媒体の中でゲルマニウムの給源（source）とケイ素の給源とを組み合わせて使用すると、ITQ-17及びITQ-21（非特許文献8及び非特許文献9を参照）の場合のように、従来の非フッ化塩基性媒体中で前記のような骨格を生成できる。

10

20

30

40

50

- 【特許文献1】米国特許第3,130,007号明細書
- 【特許文献2】米国特許第3,702,886号明細書
- 【特許文献3】米国特許第5,178,748号明細書
- 【特許文献4】米国特許第4,954,325号明細書
- 【特許文献5】米国特許第5,420,279号明細書
- 【特許文献6】米国特許第6,471,939号明細書
- 【特許文献7】米国特許第6,471,941号明細書
- 【特許文献8】米国特許第6,043,179号明細書
- 【特許文献9】国際特許出願、国際公開第02/092511号パンフレット
- 【特許文献10】米国特許第4,073,865号明細書
- 【非特許文献1】シーエッチ・バエルロチャー (Ch. Baerlocher)、ダブリュー・エム・マイエル (W M Meier) 及びディ・エッチ・オルソン (D H Olson) 著、「アトラス・オブ・ゼオライト・ストラクチャー・タイプス (Atlas of zeolite structure types)」第V改訂版、エルゼビア (Elsevier)、2001年、
- 【非特許文献2】コルマ・エイ (Corma, A) 等著、「ネイチャー・マテリアルズ (Nature Materials)」、2003年、第2号、p. 493、
- 【非特許文献3】「ケミストリー・ユーロピアン・ジャーナル (Chem Eur J.)」、2003年、9(23)、p. 5737-5748、
- 【非特許文献4】「ケミストリー・ユーロピアン・ジャーナル (Chem Eur J.)」、2003年、9(23)、p. 5737-5748、
- 【非特許文献5】バートン・エイ (Burton A) 等著、「アメリカ化学会雑誌 (J Am Chem Soc)」、2003年、第125巻、p. 1633、
- 【非特許文献6】ブラックウェル・シー・エス (Blackwell C S) 等著、「アンゲバンテ・ヘミー 国際版 (Angew Chem Int Ed)」、2003年、第42巻、p. 1737、
- 【非特許文献7】ジェイ・エム・チゾウ (J M Chezeau) 等著、「ゼオライツ (Zeolites)」、1991年、11. p. 598、
- 【非特許文献8】エイ・コルナ (A Corra) 等著、「ケミカル・コミュニケーションズ (Chem Commun)」、2001年、16、p. 1486、
- 【非特許文献9】エイ・コルナ (A Corra) 等著、「ケミカル・コミュニケーションズ (Chem Commun)」、2003年、9、p. 1050、

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明は、新規の結晶構造を持ち、ITQ-31結晶固体と呼ばれる新規の結晶固体を提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

前記固体は、酸化物のモルについて無水物ベースで表して、次の一般式によって定義される化学組成を有する： $XO_2 : mYO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF$ 、式中、Rは有機窒素含有化合物を表し、Xはゲルマニウム以外の1種以上の四価の元素を表し、Yはゲルマニウムを表し、Zは少なくとも1種の三価の元素を表し、Fはフッ素であり、そしてm、p、q、sは、各々、 $YO_2$ 、 $Z_2O_3$ 、R及びFのモル数を表す。

## 【0007】

本発明の結晶固体ITQ-31は、少なくとも表1に示すピークを包含するX線回折図を有する。表1のピークは、合成されたままの形態のITQ-31固体に対応するのが好みしい。この新規の結晶固体ITQ-31は新規の結晶構造を有する。

10

## 【0008】

X線回折図は、回折計を使用し、銅のK1線( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )を用いる従来の粉末方法を使って放射線結晶学的分析によって得られる。角 $2\theta$ によって表される回折ピークの位置から始めて、ブレッグ(Bragg)の関係式を使い、試料の特性格子面間隔 $d_{h_k l}$ を計算する。測定の誤差(即ち $d_{h_k l}$ に対する $(d_{h_k l})$ )は、2の測定の際の絶対誤差(2%)の関数としてブレッグの関係式から計算される。 $\pm 0.2^\circ$ の絶対誤差(2%)は、通常、許容され得る。 $d_{h_k l}$ の各値に対する相対強度 $I_{r e l}$ は、対応する回折ピークの高さから測定される。本発明の結晶固体ITQ-31のX線回折図は、少なくとも表1に示している $d_{h_k l}$ 値を持つ線を包含する。 $d_{h_k l}$ の列は、格子面間隔の平均値をオングストローム(Å)単位で示している。これらの各々の値は、 $\pm 0.2 \sim \pm 0.008$ の範囲内の測定誤差( $d_{h_k l}$ )を有する。

20

【表1】

$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$ (°)	$I / I_0$
8.72	10.12	v s
7.19	12.29	v w
6.17	14.32	v w
5.55	15.93	v w
4.69	18.90	w
4.36	20.32	v w
3.90	22.72	m
3.77	23.55	m w
3.73	23.81	w
3.60	24.70	w
3.43	25.94	v w
3.32	26.76	w
3.11	28.66	v w
3.03	29.43	v w
2.91	30.65	v w
2.84	31.46	v w
2.77	32.18	w
2.71	32.95	w
2.64	33.81	w
2.58	34.74	v w
2.39	37.50	v w
2.34	38.33	w

(表中、 v w = 極めて強い ; m = 中程度 ; w = 弱い ; s = 強い ; m w = やや弱い ; v w = 極めて弱い。)

## 【0009】

相対強度  $I / I_0$  は、 X 線回折図における最も強い線に 100 の値が与えられる相対強度の等級で示されている ;  $v w < 15$  ;  $15 \leq w < 30$  ;  $30 \leq m w < 50$  ;  $50 \leq m < 65$  ;  $65 \leq s < 85$  ;  $v s \leq 85$

本発明の結晶固体 ITQ - 31 の骨格の Ge / X の比が、 0.01 ~ 1 の範囲内にあり、 好ましくは 0.05 ~ 0.33 の範囲内にあるのが有利である。比 { (1 + m) / p } は 5 以上、 好ましくは 7 以上である。p の値は、 好ましくは 0 ~ 0.5 の範囲内にあり、 更に好ましくは 0 ~ 0.4 の範囲内にあり、 そして、 なお、 更に好ましくは 0.01 ~ 0.4 の範囲内にある。q の値は、 0.01 ~ 0.7 の範囲内にあるのが有利であり、 0.1 ~ 0.5 の範囲内にあるのが極めて有利である。s は 0.01 ~ 0.7 の範囲内にあり、 0.01 ~ 0.5 の範囲内にあるのが好ましい。m は 0.01 ~ 1 の範囲内にある。

10

20

30

40

50

## 【0010】

本発明によると、Xは、ケイ素、スズ及びチタンから選ばれるのが好ましく、Zは、アルミニウム、ホウ素、鉄、インジウム及びガリウムから選ばれるのが好ましい；Zはアルミニウムが極めて好ましい。好ましくは、Xはケイ素である：従って、本発明の結晶固体ITQ-31は、表1で説明したのと同じX線回折図を持つ結晶メタロシリコゲルマネート(metallosilicogermanate)である。ここでも更に好ましくはXはケイ素であり、Zはアルミニウムである：従って本発明の結晶固体ITQ-31は、表1で説明したのと同じX線回折図を持つ結晶アルミノシリコゲルマネート(aluminosilicogermanate)である。

## 【0011】

本発明の結晶固体ITQ-31が合成されたままの形態、即ち合成直後で、当業者に周知のいずれかのカ焼段階及び／又はイオン交換段階の前である場合、前記固体ITQ-31は、後述の有機窒素含有テンプレート(template)又はその分解生成物、又はその有機窒素含有テンプレートの前駆体を含む。本発明によると、Rはジアミン系統群からのテンプレートであり、本発明の好ましい実施態様では、有機窒素含有テンプレートRは、式 $R_1 R_2 - N - (CH_2)_x - N - R_3 R_4$ を有する(式中、 $R_j (j = 1 ~ 4) = H$ 又は $C_n H_{2n+1}$ 、nは1～6の範囲内にあり、xは1～12の範囲内にあり、 $R_1$ 及び $R_2$ 基は同じであるのが好ましく、 $R_3$ 及び $R_4$ 基は同じであるのが好ましい)。 $R_1$ 及び $R_2$ 基は、 $R_3$ 及び $R_4$ 基と同じでもよく、異なってもよい。テンプレートは、熱処理及び／又は化学処理のような周知の方法を使って取り除くことができる。

## 【0012】

本発明の結晶固体ITQ-31はゼオライト固体であるのが好ましい。

## 【0013】

本発明は、結晶固体ITQ-31の製造方法にも関し、この方法では、少なくとも1種の酸化物 $XO_2$ の少なくとも1つの給源、酸化物 $YO_2$ の少なくとも1つの給源、隨意に少なくとも1種の酸化物 $Z_2O_3$ の少なくとも1つの給源及び少なくとも1つの有機窒素含有テンプレートRを含む水性混合物を反応させる。この混合物は一般に次のモル組成を有する：

$(XO_2 + YO_2) / Z_2O_3$ ：少なくとも5、好ましくは少なくとも7

$H_2O / (XO_2 + YO_2)$ ：1～50、好ましくは2～30

$R / (XO_2 + YO_2)$ ：0.1～3、好ましくは0.1～1

$F / (XO_2 + YO_2)$ ：0.01～0.7、好ましくは0.01～0.5

$YO_2 / XO_2$ ：0.01～1、好ましくは0.5～1

式中、Xはゲルマニウム以外の1種以上の四価の元素、好ましくはケイ素であり、Yはゲルマニウムであり、Zはアルミニウム、鉄、ホウ素、インジウム及びガリウムの元素により形成される群から選ばれる1種以上の三価の元素：好ましくはアルミニウムである。

## 【0014】

フッ素は、 $NaF$ 、 $NH_4F$ 、 $NH_4HF_2$ のような、アルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩の形態で、又はフッ化水素酸の形態で、又はフッ化ケイ素 $SiF_4$ 若しくはフルオロケイ酸アンモニウム $(NH_4)_2SiF_6$ 若しくはフロオロケイ酸ナトリウム $Na_2SiF_6$ のような、水の中でフッ素アニオンを遊離できる加水分解性化合物の形態で導入できる。

## 【0015】

本発明の方法によると、Rは有機窒素含有テンプレートである。好ましくは、Rはジアミンであり、更に好ましくは、Rは、式 $R_1 R_2 - N - (CH_2)_x - N - R_3 R_4$ を有する(式中、 $R_j (j = 1 ~ 4) = H$ 又は $C_n H_{2n+1}$ 、nは1～6の範囲内にあり、xは1～12の範囲内にあり、 $R_1$ 及び $R_2$ 基は同じであるのが好ましく、 $R_3$ 及び $R_4$ 基は同じであるのが好ましい)。 $R_1$ 及び $R_2$ 基、 $R_3$ 及び $R_4$ 基同じでもよく、異なってもよい。前述の一般式を持つ化合物Rは市販されている。なお更に好ましくは、有機窒素含有テンプレートは、化合物N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン又は化合物3-ジメチルアミン-1-プロピルアミンである。これらの化合物はAldrichか

10

20

30

40

50

ら販売されている。

【0016】

元素Xの給源は、元素Xを含み、水溶液の中で反応性の形態で前記元素を遊離できるいすれの化合物でもよい。有利であるのは、元素Xがケイ素であるとき、シリカの給源は、ゼオライト合成の際に通常使用されるシリカ、例えば固体粉末シリカ、ケイ酸、コロイドシリカ、溶解シリカ又はテトラエトキシシラン(TEOS)のうちのいずれでもよい。使用され得る粉末シリカには、沈降シリカ、特にアルカリ金属ケイ酸塩の溶液から沈降により得られるシリカ(例えばエアロジル(aerosil)シリカ)、焼成シリカ(例えば「キャブ・オ・シル(CAB-O-SIL)」)、及びシリカゲルが挙げられる。例えば、商標「ルドックス(Ludox)」で販売されているコロイドシリカのような、10~15mm又は40~50mmの範囲内の平均相当直径(mean equivalent diameter)を持つ種々の粒径のコロイドシリカを使用できる。ケイ素給源はルドックス(Ludox)であるのが好ましい。  
10

【0017】

元素Zの給源は、元素Zを含み、水溶液の中で反応性形態でその元素を遊離できるいすれの化合物でもよい。Zがアルミナである好ましい例では、アルミナ給源は、好ましくはアルミニ酸ナトリウム、又はアルミニウム塩(例えば塩化物、硝酸塩、水酸化物又は硫酸塩)、アルミニウムアルコキシド又は厳密な意味でのアルミナであり、コロイドアルミナ、擬似ベーマイト(pseudoboehmite)、ガンマアルミナ又はアルファ若しくはベータ三水和物のような水和物の形態であるか又は水和性であるのが好ましい。前記で引用した給源の混合物も使用できる。  
20

【0018】

元素Yの給源は、例えば酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>が可能である。

【0019】

本発明の方法の好ましい実施態様では、シリカ、アルミナ、酸化ゲルマニウム、フッ化水素酸およびジアミン(好ましくはN,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン及び3-ジメチルアミン-1-プロピルアミンから選ばれる化合物)を含む水性混合物と一緒に反応させる。

【0020】

本発明の方法は、少なくとも1種の酸化物XO<sub>2</sub>の少なくとも1つの給源、酸化物YO<sub>2</sub>の少なくとも1つの給源、随意の酸化物Z<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の少なくとも1つの給源、及び少なくとも1種の有機窒素含有テンプレートR又は有機窒素含有テンプレート用の少なくとも1種の前駆体又は有機窒素含有テンプレートの少なくとも1種の分解生成物を含み、ゲルとして知られる水性反応混合物を製造する工程を包含する。前記試薬の量は、前記ゲルを結晶化させ、式XO<sub>2</sub>:mYO<sub>2</sub>:pZ<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:qR:sF(式中、m、p、q及びsは前記の基準を満たす)を持つ結晶固体ITQ-31になり得る組成物を提供するように調整される。次いで、ゲルは、結晶固体ITQ-31が形成するまで水熱処理される。ゲルが受ける水熱条件は、自発反応圧力下で、随意にガス、例えば窒素、を加えて、120~200の範囲内で、好ましくは140~180の範囲内で、そして更に好ましくは175を超えない温度で本発明の固体ITQ-31の結晶が形成するまで適用されるのが有利である。結晶化を得るために必要な時間は、ゲルの中の試薬の組成、攪拌及び反応温度によるが、1時間~数ヶ月が一般的である。反応は、一般に、攪拌を伴っても、又は攪拌せずに行なわれるが、攪拌があるのが好ましい。  
30  
40

【0021】

核の形成及び/又は全結晶化過程で必要な時間を短縮するために、反応混合物に種結晶(seed)を加えることは有利となることがある。結晶固体ITQ-31の形成を促進して不純物の影響を無くすように、種結晶を使用することも有利となることがある。前記種結晶は、結晶固体、特に固体ITQ-31の結晶を含む。種結晶は、反応混合物の中で使用される酸化物XO<sub>2</sub>(好ましくはシリカ)の重量の0.01~10%の範囲内の割合で加えるのが一般的である。  
50

## 【0022】

反応の終わりに、固相を濾過して洗浄する；これで、乾燥、脱水並びに力焼及び／又はイオン交換のような後続の段階の準備が整う。これらの段階に対して、当業者に周知のあらゆる通常の方法を使用してよい。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

ここで、次の実施例で本発明を説明する。

## 【0024】

## (実施例1)

酸化ゲルマニウム (Aldrich、純度 99.998%) 4.35 g を、水 (18.2 ml) 24.758 g、N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (純度 97%、Aldrich) 3.27 g 及びコロイドシリカ (Ludox AS) の溶液 12.5 g と混合した。この混合物を 2 時間激しく攪拌して混合物が均一になったとき、フッ化水素酸 HF (48.1%、J.T.Baker) 2.59 g を加えて全体を更に 10 分間混合した。 10

## 【0025】

ゲルのモル組成は、SiO<sub>2</sub> : 0.5 GeO<sub>2</sub> : 0.75 HF : 0.38 R : 22.5 H<sub>2</sub>O であった。

## 【0026】

次に、このゲルをテフロン製スリーブ (Teflon sleeve) の中に移し、このスリーブを 20 ミリリットルのオートクレープに入れて攪拌しながら 10 日間 150 に加熱した。 20

## 【0027】

乾燥させた生成物を粉末 X 線回折で分析して固体 ITQ-31 で構成されていることを確認した。合成したままの生成物から得られた回折図は図 1 に示しているのと同じ回折図であった。この生成物を蛍光 X 線による化学分析を行なうと、Si / Ge の比 = 10 が得られた。

## 【0028】

## (実施例2)

水酸化アルミニウム Al(OH)<sub>3</sub> (38.8% H<sub>2</sub>O、Aldrich) 0.24 g を、酸化ゲルマニウム GeO<sub>2</sub> (Aldrich、純度 99.998%) 1.74 g、N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (純度 97%、Aldrich) 2.57 g 及びコロイドシリカ (Ludox AS、40% H<sub>2</sub>O) の溶液 12.5 g と混合した。水 3.27 g が蒸発するまで、この混合物を 2 時間激しく攪拌した。次に、フッ化水素酸 HF (48.1%、J.T.Baker) 2.07 g を加えて全体を更に 10 分間混合した。 30

## 【0029】

ゲルのモル組成は、SiO<sub>2</sub> : 0.2 GeO<sub>2</sub> : 0.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.6 HF : 0.3 R : 3.6 H<sub>2</sub>O であった。

## 【0030】

次に、このゲルをテフロン製スリーブ (Teflon sleeve) の中に移し、このスリーブを 20 ミリリットルのオートクレープに入れて攪拌しながら 10 日間 150 に加熱した。 40

## 【0031】

乾燥させた生成物を粉末 X 線回折で分析して、固体 ITQ-31 で構成されていることを確認した。合成したままの生成物から得られた回折図は図 1 に示しているのと同じ回折図であった。

## 【0032】

## (実施例3)

酸化ゲルマニウム GeO<sub>2</sub> (Aldrich、純度 99.998%) 1.74 g を、N 50

, N' - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジアミン (純度 97 %、Aldrich) 2.57 g 及びコロイドシリカ (Ludox A)、40 % H<sub>2</sub>O の溶液 12.5 g と混合した。水 3.25 g が蒸発するまで、この混合物を 2 時間激しく攪拌した。次に、フッ化水素酸 HF (48.1 %、JT Baker) 2.06 g を加えて全体を更に 15 分間激しく混合した。

#### 【0033】

ゲルのモル組成は、SiO<sub>2</sub> : 0.2 GeO<sub>2</sub> : 0.6 HF : 0.3 R : 3.6 H<sub>2</sub>O であった。

#### 【0034】

次に、このゲルをテフロン製スリーブ (Teflon sleeve) の中に移し、このスリーブを 20 ミリリットルのオートクレープに入れて攪拌しながら 10 日間 150 °C に加熱した。

#### 【0035】

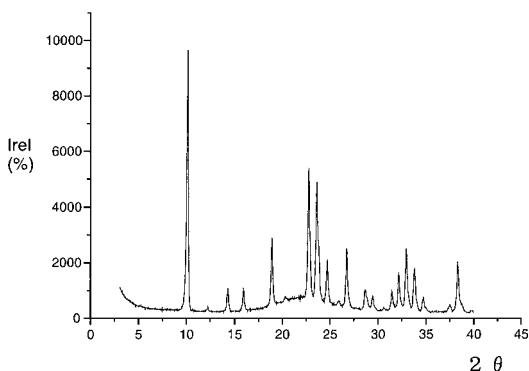
乾燥させた生成物を粉末 X 線回折で分析して、固体 ITQ-31 で構成されていることを確認した。合成したままの生成物から得られた回折図は図 1 に示しているのと同じ回折図であった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0036】

【図 1】本発明による ITQ-31 結晶固体の X 線回折図である。

#### 【図 1】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100069338

弁理士 清末 康子

(72)発明者 エヴァ バレア

スペイン国 ヴァレンシア プエルト サグント カリエ ムリリョ 42-5-15

(72)発明者 ヴィセンテ フォルネス

スペイン国 ヴァレンシア カリエ デロチョス 29-1

(72)発明者 アヴェリノ コルマ

スペイン国 ヴァランス ペセタ 46 ダニエル バラシアルト 6

(72)発明者 パトリック ブルジュ

フランス国 リヨン アヴニユー ラッカサーニュ 114

(72)発明者 エマニュエル ギュイヨン

フランス国 サン ジュニ ラヴァル アヴニユー ポール ドバレドゥ 22

F ターム(参考) 4G073 AA02 BA02 BA36 BA56 BA58 BA59 BA64 BA80 BA84 BB41

BB43 BD05 CZ41 CZ51 CZ52 CZ55 FB11 FB24 FB50 FC19

FD01 GA03