(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6526689号
(P6526689)

(45)発行日　令和1年6月5日(2019.6.5)　(24)登録日　令和1年5月17日(2019.5.17)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 39/48	(2006.01)	C01B	39/48	
B01J 29/04	(2006.01)	B01J	29/04	Z
C07C 47/225	(2006.01)	C07C	47/225	
C07C 45/58	(2006.01)	C07C	45/58	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 27　(全 40 頁)

(21)出願番号　特願2016-551040 (P2016-551040)
(86)(22)出願日　平成26年11月5日 (2014.11.5)
(65)公表番号　特表2016-538234 (P2016-538234A)
(43)公表日　平成28年12月8日 (2016.12.8)
(86)国際出願番号　PCT/EP2014/073809
(87)国際公開番号　WO2015/067655
(87)国際公開日　平成27年5月14日 (2015.5.14)
審査請求日　平成29年11月2日 (2017.11.2)
(31)優先権主張番号　13191693.4
(32)優先日　平成25年11月5日 (2013.11.5)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン　カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
Ｃａｒｌ－Ｂｏｓｃｈ－Ｓｔｒａｓｓｅ　３８，　６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ　ａｍ　Ｒｈｅｉｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54)【発明の名称】MWW型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造方法であって、
（ｉ）　X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｇｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される四価の元素であり、かつＸは、Ａｌ、Ｂ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｆｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される三価の元素である］を含み、空の四面体骨格サイトを有する、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を準備するステップ、
（ｉｉ）　スズイオン源を固体形で準備するステップ、
（ｉｉｉ）　前記ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料を、前記ステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と固体イオン交換条件下で接触させることによって、該ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料中にスズを導入することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を得るステップ
を含む、前記方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法であって、ＹがＳｉであり、かつＸがＢである、前記方法。
【請求項３】
請求項１または２に記載の方法であって、ステップ（ｉ）による、空の四面体骨格サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料は、以下のステップ（ｉ．１）～（ｉ．４）：

（ｉ．１）　ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト出発材料を準備するステップであって、該ゼオライト出発材料の骨格構造が、X_2O_3およびYO_2を含み、かつX_2O_3：YO_2のモル比が、少なくとも０．０３：１であり、好ましくは０．０３：１から０．０９：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０８：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０７：１までの範囲であるステップ、
（ｉ．２）　ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト出発材料を液体溶剤系で、好ましくは還流下に処理することによって空の四面体骨格サイトを生成させることで、０．０３未満：１のX_2O_3：YO_2のモル比を有するゼオライト材料を得るステップであって、前記液体溶剤系が、好ましくは、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、前記液体溶剤系が、より好ましくは水であり、より好ましくは前記液体溶剤系が、無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有せず、かつ前記処理が、好ましくは５０℃から１２５℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲の、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは７時間から１７時間までの範囲の、より好ましくは８時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われるステップ、
（ｉ．３）　ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を、前記液体溶剤系から少なくとも部分的に分離するステップであって、任意に乾燥を含み、好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１１０℃から１４０℃までの範囲の温度で行われるステップ、
（ｉ．４）　場合により、ステップ（ｉ．３）から得られた分離されたゼオライト材料を、好ましくは４００℃から８００℃までの範囲の、より好ましくは６００℃から７００℃までの範囲の温度で焼成するステップ
を含む方法によって準備される、前記方法。
【請求項４】
請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料の骨格構造において、X_2O_3：YO_2のモル比が、大きくても０．０１：１であり、好ましくは０．００１：１から０．０１：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００３：１までの範囲である、前記方法。
【請求項５】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９５質量％、好ましくは少なくとも９８質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％が、X_2O_3およびYO_2からなる、前記方法。
【請求項６】
請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源は、スズ（ＩＩ）アルコキシド、スズ（ＩＶ）アルコキシド、有機酸のスズ（ＩＩ）塩、有機酸のスズ（ＩＶ）塩およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは１個から４個までの炭素原子を有するスズ（ＩＩ）アルコキシド、１個から４個までの炭素原子を有するスズ（ＩＶ）アルコキシド、１個から６個までの炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＩ）塩、１個から６個までの炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＶ）塩、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、その際、より好ましくは、ステップ（ｉｉ）で準備されるスズイオン源は酢酸スズ（ＩＩ）である、前記方法。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｉｉｉ）による、前記ゼオライト材料と接触されるスズイオン源中に含まれるスズの、前記ゼオライト材料の空の四面体骨格サイトに対するモル比は、大きくても１：１である、前記方法。
【請求項８】
請求項１から７までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｉｉｉ）におい

て、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料を、ステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と、固体イオン交換条件下で接触させることは、ステップ（ｉ）で準備された該ゼオライト材料を該スズイオン源と一緒に混合することを含む、前記方法。

【請求項９】

請求項８に記載の方法であって、ステップ（ｉｉｉ）において、前記ゼオライト材料は、前記スズイオン源と一緒に、２分間から５時間までの範囲の、好ましくは５分間から３時間までの範囲の、より好ましくは１０分間から２時間までの範囲の時間にわたり混合される、前記方法。

【請求項１０】

請求項８または９に記載の方法であって、１００Ｗから１０００Ｗまでの範囲の、好ましくは２００Ｗから８００Ｗまでの範囲の、より好ましくは３００Ｗから６００Ｗまでの範囲の撹拌エネルギー入力で撹拌しながら粉砕が行われる、前記方法。

【請求項１１】

請求項８から１０までのいずれか１項に記載の方法であって、

前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記ゼオライト材料を磨砕および／または粉砕するか、または

前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記スズイオン源を磨砕および／または粉砕するか、または

前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記ゼオライト材料を磨砕および／または粉砕し、かつ前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記スズイオン源を磨砕および／または粉砕することを含む、前記方法。

【請求項１２】

請求項１から１１までのいずれか１項に記載の方法であって、更に

（ｉｖ）　ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を熱処理にかけるステップ

を含む、前記方法。

【請求項１３】

請求項１２に記載の方法であって、ステップ（ｉｖ）による熱処理は乾燥を含み、そして該乾燥は、７５℃から１７５℃までの範囲の、好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で、２時間から４８時間までの範囲の、より好ましくは６時間から２４時間までの範囲の時間にわたり、好ましくは少なくとも部分的に、酸素を含む雰囲気中で行われる、前記方法。

【請求項１４】

請求項１２または１３に記載の方法であって、ステップ（ｉｖ）による熱処理は焼成を含み、そして該焼成は、４００℃から７００℃までの範囲の、好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の温度で、１時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは２時間から８時間までの範囲の時間にわたり、好ましくは少なくとも部分的に、酸素を含む雰囲気中で行われる、前記方法。

【請求項１５】

請求項１から１４までのいずれか１項に記載の方法であって、更に

（ｖ）　ステップ（ｉｉｉ）または（ｉｖ）から、好ましくはステップ（ｉｖ）から得られたゼオライト材料を、高くても５のｐＨを有する水溶液で処理するステップ

を含む、前記方法。

【請求項１６】

請求項１５に記載の方法であって、ステップ（ｖ）において、前記水溶液は、有機酸、好ましくはシュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される有機酸を含み、および／または無機酸、好ましくはリン酸、硫酸、塩化水素酸、硝酸およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含み、その際、前記無機酸は、好ましくは硝酸である、前記方法。

【請求項１７】

請求項１５または１６に記載の方法であって、ステップ（ｖ）において、前記水溶液は

、０から５までの範囲の、好ましくは０から３．５までの範囲の、より好ましくは０から２までの範囲のｐＨを有する、前記方法。

【請求項１８】

請求項１５から１７までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｖ）において、ゼオライト材料を、前記水溶液によって、７０℃から１００℃までの範囲の、好ましくは８０℃から１００℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１００℃までの範囲の温度で、好ましくは閉鎖系において自圧下で処理する、前記方法。

【請求項１９】

請求項１５から１８までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｖ）において、前記ゼオライト材料を、前記水溶液によって、１０分間から４０時間までの範囲の、好ましくは３０分間から３０時間までの範囲の、より好ましくは１時間から２５時間までの範囲の時間にわたり処理する、前記方法。

【請求項２０】

請求項１５から１９までのいずれか１項に記載の方法であって、ステップ（ｖ）において、前記ゼオライト材料を、前記水溶液によって、２：１から５０：１までの、好ましくは８：１から４０：１までの、より好ましくは１０：１から３５：１までの範囲の前記水溶液の前記ゼオライト材料に対する質量比で処理する、前記方法。

【請求項２１】

請求項１５から２０までのいずれか１項に記載の方法であって、更に、

（ｖｉ）　ステップ（ｖ）で得られたゼオライト材料を、好ましくは洗浄後に、乾燥および焼成するステップであって、前記乾燥が、好ましくは９０℃から１８０℃までの範囲の、好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で、１時間から２４時間までの範囲の、好ましくは６時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われ、かつ前記焼成が、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲の、好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の温度で、１時間から２４時間までの範囲の、好ましくは６時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われるステップを含む、前記方法。

【請求項２２】

請求項１から２１までのいずれか１項に記載の方法であって、更に

（ｖｉｉ）　ステップ（ｉｉｉ）、（ｉｖ）、（ｖ）または（ｖｉ）から、好ましくは（ｉｉｉ）または（ｖｉ）から、より好ましくは（ｖｉ）から得られたＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を、好ましくはバインダーまたはその前駆体とともに、より好ましくはシリカバインダーまたはその前駆体とともに成形することで、成形物を得るステップ、

（ｖｉｉｉ）　ステップ（ｖｉｉ）から得られた成形物を乾燥および／または焼成するステップ、

（ｉｘ）　場合により、ステップ（ｖｉｉ）または（ｖｉｉｉ）から、好ましくはステップ（ｖｉｉｉ）から得られた成形物を水処理にかけるステップであって、前記水処理が、該成形物を液体の水でオートクレーブ中で自圧下に１００℃から２００℃までの範囲の温度で処理することを含むステップ、

（ｘ）　場合により、ステップ（ｉｘ）から得られた水処理された成形物を乾燥および／または焼成するステップ

を含む、前記方法。

【請求項２３】

X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｇｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される四価の元素であり、Ｙは、好ましくはＳｉであり、Ｘは、Ａｌ、Ｂ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｆｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される三価の元素であり、Ｘは、好ましくはＢである］を含むＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料であって、前記骨格構造は、追加的にスズを含み、ここで該ゼオライト材料の骨格構造において、X_2O_3：YO_2のモル比は、大きくても０．０１：１であり、好ましくは０．００１：１から０．０１：１までの範囲であり、より好ま

しくは０．００１：１から０．００３：１までの範囲であり、その際、前記ゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９５質量％、好ましくは少なくとも９８質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％は、Ｘ、Ｙ、Ｏおよびスズからなり、かつ前記スズ含有のゼオライト材料は、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、少なくとも１０質量％のスズ含量を有する、前記スズ含有のゼオライト材料。

【請求項２４】

請求項２３に記載のスズ含有のゼオライト材料であって、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、１０質量％から２０質量％までの、より好ましくは１１質量％から１８質量％までの、より好ましくは１２質量％から１６質量％までの範囲のスズ含量を有する、前記スズ含有のゼオライト材料。

【請求項２５】

成形物中に含まれる請求項２３又は２４に記載のスズ含有のゼオライト材料であって、前記成形物が、好ましくは追加的にバインダー、好ましくはシリカバインダーを含む、前記スズ含有のゼオライト材料。

【請求項２６】

請求項２３から２５までのいずれか１項に記載のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の、α－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化のための、又は、バイヤー・ビリガー型酸化のための、触媒活性材料としての使用。

【請求項２７】

請求項２３又は２４に記載のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料および好ましくはバインダー、より好ましくはシリカバインダーを含む成形物であって、α－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化のための、又は、バイヤー・ビリガー型酸化のための、触媒として使用するための前記成形物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造のための固体イオン交換法に関する。本発明による方法は、空の四面体骨格サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を準備することを含み、更にスズイオン源を固体形で準備することを含む。固体イオン交換段階において、スズはゼオライト材料中に導入される。場合により、得られたゼオライト材料は焼成される。後処理段階において、こうして得られた焼成材料は、酸性水溶液で処理することができる。

【背景技術】

【０００２】

ゼオライトは、化学産業において、例えば様々な化学的プロセスおよび石油化学的プロセスのための不均一系触媒として広く使用されている。従って、新規で有利な特性を有するゼオライト材料の提供は、触媒、触媒成分、および触媒担体材料の開発において非常に重要な役割を担う。

【０００３】

ＷＯ０３／０７４４２２Ａ１およびＵＳ７，３２６，４０１Ｂ２は、両者ともＭＷＷ構造を有するゼオライト材料の合成方法を記載している。詳細な説明においては、約４．７質量％のスズ負荷量を有するスズ含有のＭＷＷが挙げられている。このスズ含有のＭＷＷは、Ｂ－ＭＷＷゼオライト前駆体から製造され、前記ゼオライトは酸処理によって脱ホウ素化され、それからＳｎが導入される。

更に、Ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｕｓ ａｎｄ Ｍｅｓｏｐｏｒｏｕｓ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ １６５（２０１３），第２１０頁～第２１８頁において、ＭＷＷ骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の、２－アダマンタノンのバイヤー・ビリガー酸化反応における使用が記載されている。この文献によれば、該ゼオライト材料は、ホウ素含有前駆体材料から得られるが、それは脱ホウ素化を受けず、こうして比較的高いホウ素含量を有する材料が得られる。

これらの先行技術文献によれば、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライトは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するとともに空の四面体骨格サイトを有するゼオライト材料をスズイオン源の存在下で水熱処理することによってゼオライト骨格中にスズを導入することによって製造される。しかしながら、このスズの水熱的な導入に関して、長い合成時間、ＨＦのような結晶化助剤の使用の必要性、またはコストのかかるテンプレート剤といった欠点を考慮に入れる必要がある。更にまた、比較的低いスズ含量を有するＭＷＷ型を有するスズ含有のゼオライトしか得ることができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】国際公開第０３／０７４４２２Ａ１号

【特許文献２】米国特許第７，３２６，４０１Ｂ２号明細書

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】Ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｕｓ ａｎｄ Ｍｅｓｏｐｏｒｏｕｓ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ １６５（２０１３），第２１０頁～第２１８頁

【非特許文献２】Ｍ．Ａ．Ｃａｍｂｌｏｒ，Ａ．Ｃｏｒｍａ，Ｍ．－Ｊ．Ｄｉａｚ－Ｃａｂａｎａｓ ａｎｄ Ｃｈ．Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒ，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｂ１０２ 第４４頁～第５１頁（１９９８）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

従って、本発明の課題は、触媒活性材料として使用した場合に、特に環状ケトンのバイヤー・ビリガー酸化のようなバイヤー・ビリガー型の酸化等の酸化反応における、またはα－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化等の異性化反応における触媒活性材料として使用した場合に、改善された特性を示すＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を提供することであった。

【０００７】

このように、本発明の課題は、空の四面体サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造中にスズを導入することを含む、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の改善された製造方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

驚くべきことに、前記課題は、空の四面体サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造中に固体イオン交換段階を介してスズを導入することによってＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を製造することによって解決できることが判明した。

【０００９】

従って、本発明は、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造方法であって、

（ｉ） X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｇｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される四価の元素であり、かつＸは、Ａｌ、Ｂ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｆｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される三価の元素である］を含み、空の四面体骨格サイトを有する、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を準備するステップ、

（ｉｉ） スズイオン源を固体形で準備するステップ、

（ｉｉｉ） 前記ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料を、前記ステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と固体イオン交換条件下で接触させることによって、該ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料中にスズを導入することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を得るステップ、

を含む、前記方法に関する。

【００１０】
本発明によれば、空の四面体サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造中に固体イオン交換段階を介してスズを導入することによってＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を製造できることが判明した。更に、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を製造するためのこの新規の方法は、先行技術の水熱合成法と比較して非常に単純な方法であるだけでなく、先行技術の方法と比較してより高いスズ含量を有するＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造を可能にする方法であり、そのＭＷＷ型の骨格構造を有する新規のスズ含有のゼオライト材料は、例えば酸化反応または異性体化反応で使用されると、より良好な特性を示すことが判明した。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】実施例３により得られた酸処理されていないゼオライト材料のＸ線回折パターン（銅Ｋα線）を示す。ｘ軸上には角度値（２シータ（２θ））が示され、ｙ軸上には強度（Ｌｉｎ（カウント））が示されている。ｘ軸上の目盛り表示は、左から右にかけて、２、１０、２０、３０、４０、５０、６０、７０である。ｙ軸上の目盛り表示は、０および１９５１である。
【図２】実施例３により得られた酸処理されたゼオライト材料のＸ線回折パターン（銅Ｋα線）を示す。ｘ軸上には角度値（２シータ（２θ））が示され、ｙ軸上には強度（Ｌｉｎ（カウント））が示されている。ｘ軸上の目盛り表示は、左から右にかけて、２、１０、２０、３０、４０、５０、６０、７０である。ｙ軸上の目盛り表示は、０および１９５１である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
ステップ（ｉ）
本発明の方法のステップ（ｉ）によれば、X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、ＧｅおよびそれらのＮ種以上の組み合わせからなる群から選択される四価の元素であり、かつＸは、Ａｌ、Ｂ、Ｉｎ、Ｇａ、ＦｅおよびそれらのＮ種以上の組み合わせからなる群から選択される三価の元素である］を含むＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料であって、空の四面体骨格サイトを有するゼオライト材料が準備される。
【００１３】
本発明の文脈で使用される用語「ＭＷＷ型の骨格構造」は、例えばＣａｍｂｌｏｒらにおいて定義されるＭＷＷ構造型を有するゼオライト材料に関し、そしてまたこの構造から誘導され、かつ異なる格子パラメータｃによって示される異なる層間距離を有するゼオライト構造にも関する。好ましくは、本発明によるスズ含有のゼオライト材料は、（７．１±０．１）°および（７．９±０．１）°のＮシータ回折角でピークを含むＸ線回折パターン、より好ましくは（７．１±０．１）°、（７．９±０．１）°、（９．６±０．１）°、（１２．８±０．１）°、（１４．４±０．１）°、（１４．７±０．１）°、（１５．８±０．１）°、（１９．３±０．１）°、（２０．１±０．１）°、（２１．７±０．１）°、（２１．９±０．１）°、（２２．６±０．１）°、（２２．９±０．１）°、（２３．６±０．１）°、（２５．１±０．１）°、（２６．１±０．１）°、（２６．９±０．１）°、（２８．６±０．１）°および（２９．１±０．１）°のＮシータ回折角でピークを含むＸ線回折パターンを有する。
【００１４】
好ましくは、前記四価の元素ＹはＳｉである。従って、本発明は、ステップ（ｉ）によれば、X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉであり、かつＸは、Ａｌ、Ｂ、Ｉｎ、Ｇａ、ＦｅおよびそれらのＮ種以上の組み合わせからなる群から選択される三価の元素である］を含むＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料であって、空の四面体骨格サイトを有するゼオライト材料が準備される方法に関する。
【００１５】
好ましくは、前記三価の元素ＸはＢである。従って、本発明は、ステップ（ｉ）によれ

ば、X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｇｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される四価の元素であり、かつＸはＢである］を含むＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料であって、空の四面体骨格サイトを有するゼオライト材料が準備される方法に関する。

より好ましくは、前記四価の元素ＹはＳｉであり、かつ前記三価の元素ＸはＢである。従って、本発明は、ステップ（ｉ）によれば、X_2O_3およびYO_2［式中、ＹはＳｉであり、かつＸはＢである］を含むＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料が準備される方法に関する。

【００１６】

一般的に、空の四面体サイトを有するこのゼオライト材料がどのように準備されるかについて特段の制限は存在しない。例えば、空の四面体サイトを有する適切な市販のゼオライト材料を購入することが考えられる。更に、例えばそのようなゼオライト材料の任意の考えられる製造方法を該ゼオライト材料の準備のために使用することができる。例えば、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を出発ゼオライト材料としてX_2O_3およびYO_2の適切な起源から適切なテンプレート化合物の存在下または不在下のいずれかにおいて適切な種結晶を使用するか、または使用せずに、例えば水熱合成法において適宜合成し、そして前記出発ゼオライト材料を、場合により洗浄および／または乾燥および／または焼成した後に、Ｘの少なくとも一部が該ゼオライト骨格から除去されて空の四面体サイトが形成される適切なプロセス段階にかけることが考えられる。例えば、Ｘの少なくとも一部は、前記ゼオライト骨格からスチームでの処理および／または酸での処理によって除去することができる。本発明の文脈においては、特にＸがＢである場合に、後続の固体イオン交換法のために使用される空の四面体サイトを有するゼオライト骨格は、好ましくは、Ｘを前記ゼオライト骨格から、スチームも酸も使用されない非常に穏やかなプロセスで除去することによって製造されることが判明した。特に、Ｘ、好ましくはＢは、前記ゼオライト出発材料を液体溶剤系で、好ましくは還流下で処理することによって除去でき、その際、前記液体溶剤系は、好ましくは水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、前記液体溶剤系は、より好ましくは水であり、ここで前記液体溶剤系は、より好ましくは無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有せず、前記処理は、好ましくは５０℃から１２５℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲の、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは７時間から１７時間までの範囲の、より好ましくは８時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われることが判明した。

【００１７】

好ましくは、ステップ（ｉ）によれば、空の四面体骨格サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料は、以下のステップ（ｉ．１）～（ｉ．２）を含む方法によって準備される：

（ｉ．１）　ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト出発材料を準備するステップ、その際、該ゼオライト出発材料の骨格構造は、X_2O_3およびYO_2、好ましくはB_2O_3およびSiO_2を含み、かつX_2O_3：YO_2の、好ましくはB_2O_3とSiO_2とのモル比は、少なくとも０．０３：１であり、好ましくは０．０３：１から０．０９：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０８：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０７：１までの範囲であり；

（ｉ．２）　ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト出発材料を液体溶剤系で、好ましくは還流下に処理することによって空の四面体骨格サイトを生成させることで、０．０３未満：１のX_2O_3：YO_2の、好ましくはB_2O_3とSiO_2とのモル比を有するゼオライト材料を得るステップ、その際、前記液体溶剤系は、好ましくは、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の

混合物からなる群から選択され、前記液体溶剤系は、より好ましくは水であり、より好ましくは、前記液体溶剤系は、無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有せず、かつ前記処理は、好ましくは５０℃から１２５℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲の、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは７時間から１７時間までの範囲の、より好ましくは８時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われる。

【００１８】

ステップ（ｉ．１）

一般的に、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料がステップ（ｉ．１）でどのように準備されるかについて特段の制限は存在しない。例えば、ＭＷＷ型の骨格構造を有する適切な市販のゼオライト材料を購入することが考えられるかもしれない。更に、例えばそのようなゼオライトの任意の考えられる合成方法を該ゼオライト材料の準備のために使用することができる。好ましくは、前記ゼオライト材料は、X_2O_3およびYO_2の適切な起源から、構造指向剤又は構造規定剤（ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ ｄｉｒｅｃｔｉｎｇ ａｇｅｎｔ）とも呼ばれる適切なテンプレート化合物の存在下に出発する方法によって準備される。

【００１９】

好ましくは、ＭＷＷ型の骨格構造を有する前記ゼオライト材料は、ステップ（ｉ．１）において、以下のステップ（ｉ．１．１）～（ｉ．１．２）：

（ｉ．１．１） Ｙの起源、好ましくはケイ素源、より好ましくはアンモニアで安定化されたコロイダルシリカ、Ｙの起源、好ましくはホウ素源、好ましくはホウ酸、およびＭＷＷテンプレート化合物、好ましくはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’－ヘキサメチル－１，５－ペンタンジアンモニウムイオン、１，４－ビス（Ｎ－メチルピロリジニウム）ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択されるＭＷＷテンプレート化合物を含有する水性合成混合物からＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体を水熱合成することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体をその母液中で得るステップ、

（ｉ．１．２） 前記ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体をその母液から分離するステップであって、好ましくは該ＭＷＷ型の骨格材料を有するゼオライト材料の前駆体を乾燥することを含むステップ

を含む方法によって準備され、その際、ステップ（ｉ．１．１）の合成混合物において、前記Ｘの起源中に含まれるX_2O_3として計算されるＸの、好ましくはホウ素源中に含まれるB_2O_3として計算されるＢの、Ｙの起源中に含まれるYO_2として計算されるＹに対する、好ましくはＳｉの起源中に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比が、好ましくは０．４：１から０．６：１までの、より好ましくは０．４５：１から０．５５：１までの、より好ましくは０．４７：１から０．５２：１までの範囲にあり、

前記ＭＷＷテンプレート化合物の、Ｙの起源中に含まれるYO_2として計算されるＹに対する、好ましくはＳｉ源中に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、好ましくは０．８：１から１．７：１までの、より好ましくは１．０：１から１．５：１までの、より好ましくは１．１：１から１．３：１までの範囲にあり、かつ

H_2Oの、Ｙの起源中に含まれるYO_2として計算されるＹに対する、好ましくはＳｉ源中に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、好ましくは１２：１から２０：１までの、より好ましくは１３：１から１８：１までの、より好ましくは１４：１から１６：１までの範囲にある。

【００２０】

ステップ（ｉ．１．１）

ステップ（ｉ．１．１）で使用されるケイ素源に関する限り特段の制限は存在しない。好ましくは、該ケイ素源は、フュームドシリカまたはコロイダルシリカ、例えばアンモニ

アで安定化されたコロイダルシリカであり、その際、アンモニアで安定化されたコロイダルシリカが特に好ましい。

【００２１】

好ましいチタンの起源に関しては、酸化チタン、ハロゲン化チタンおよびテトラアルキルオルトチタネートを挙げることができる。なかでも、ハロゲン化チタンおよびテトラアルキルオルトチタネートがより好ましい。四フッ化チタン、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テトラプロピルおよびオルトチタン酸テトラブチルがより好ましく、その際、オルトチタン酸テトラブチルが特に好ましい。好ましいジルコニウムの起源に関しては、酸化ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウムおよびジルコニウムテトラアルコキシドを挙げることができる。なかでも、ハロゲン化ジルコニウムおよびジルコニウムテトラアルコキシドがより好ましい。四フッ化ジルコニウム、ジルコニウムテトラエトキシドおよびジルコニウムテトラブトキシドがより好ましい。好ましいゲルマニウムの起源に関しては、酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウムおよびゲルマニウムイソプロポキシドを挙げることができる。

【００２２】

ステップ（ｉ．１．１）で使用されるホウ素源に関する限り特段の制限は存在しない。好ましくは、前記ホウ素源は、ホウ酸、ホウ酸塩、特に水溶性ホウ酸塩、ハロゲン化ホウ素、酸化ホウ素（B_2O_3）であり、その際、ホウ酸が特に好ましい。

【００２３】

好ましいアルミニウムの起源に関しては、アルミナ、硝酸アルミニウムを挙げることができ、その際、硝酸アルミニウムが特に好ましい。好ましいインジウムの起源に関しては、酸化インジウム、ハロゲン化インジウムおよびトリアルコキシインジウムを挙げることができ、その際、三塩化インジウム、三フッ化インジウムおよびインジウムトリイソプロポキシドが特に好ましい。好ましいガリウムの起源に関しては、酸化ガリウム、ハロゲン化ガリウムおよび硝酸ガリウムを挙げることができ、その際、硝酸ガリウム、三塩化ガリウムおよび三フッ化ガリウムが特に好ましい。好ましい鉄の起源に関しては、酸化鉄、ハロゲン化鉄、酢酸鉄および硝酸鉄を挙げることができ、その際、硝酸鉄が特に好ましい。

【００２４】

ステップ（ｉ．１．１）における、Ｘの起源、好ましくはケイ素源、およびＹの起源、好ましくはホウ素源の量に関する限りは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体が得られるのであれば特段の制限は存在しない。好ましくは、Ｘの起源に含まれるX_2O_3として計算されるＸの、Ｙの起源に含まれるYO_2として計算されるＹに対するモル比、好ましくはホウ素源に含まれるB_2O_3として計算されるＢの、Ｓｉ源に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、少なくとも０．４：１であり、好ましくは０．４：１から１：１までの範囲であり、より好ましくは０．４：１から０．８：１までの範囲であり、より好ましくは０．４：１から０．６：１までの範囲であり、好ましくは０．４５：１から０．５５：１までの範囲であり、より好ましくは０．４７：１から０．５２：１までの範囲である。

【００２５】

ステップ（ｉ．１．１）におけるＭＷＷテンプレート化合物に関する限りは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体が得られるのであれば特段の制限は存在しない。好ましくは、前記ＭＷＷテンプレート化合物は、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’－ヘキサメチル－１，５－ペンタンジアンモニウムイオン、１，４－ビス（Ｎ－メチルピロリジニウム）ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される。より好ましくは、前記ＭＷＷテンプレート化合物はピペリジンである。

【００２６】

ステップ（ｉ．１．１）における、Ｙの起源、好ましくはケイ素源、およびＭＷＷテンプレート化合物の量に関する限りは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆

体が得られるのであれば特段の制限は存在しない。好ましくは、ステップ（ｉ．１．１）においては、前記ＭＷＷテンプレート化合物の、Ｙの起源に含まれるYO_2として計算されるＹに対するモル比、好ましくは前記ＭＷＷテンプレート化合物の、Ｓｉ源に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、０．８：１から１．７：１までの範囲であり、好ましくは１．０：１から１．５：１までの範囲であり、より好ましくは１．１：１から１．３：１までの範囲である。

【００２７】

ステップ（ｉ．１．１）における、Ｙの起源、好ましくはケイ素源、および水の量に関する限りは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体が得られるのであれば特段の制限は存在しない。好ましくは、ステップ（ｉ．１．１）においては、H_2Oの、Ｙの起源に含まれるYO_2として計算されるＹに対するモル比、好ましくはH_2Oの、Ｓｉ源に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、１２：１から２０：１までの範囲であり、好ましくは１３：１から１８：１までの範囲であり、より好ましくは１４：１から１６：１までの範囲である。

【００２８】

ステップ（ｉ．１．１）によれば、前記水性合成混合物は、好ましくは自圧下（自生圧力下又は自発生圧力下ともいう）に水熱合成にかけられ、その際、前記ゼオライト材料は水熱合成の間に結晶化される。結晶化の目的のために、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料のような少なくとも１種の適切な播種材料を使用することが考えられる。好ましくは、結晶化時間は、３日から８日までの範囲であり、より好ましくは４日から６日までの範囲である。水熱合成の間に、前記結晶化混合物を撹拌してよい。前記撹拌速度自体は、適宜、例えば水性合成混合物の容量、使用される出発材料の量、所望される温度等に応じて選択できる。例えば、前記撹拌速度は、５０ｒｐｍから３００ｒｐｍ（１分間あたりの回転数）までであり、例えば７０ｒｐｍから２５０ｒｐｍまでであり、または９０ｒｐｍから１２０ｒｐｍまでである。

【００２９】

水熱合成の間に採用される温度は、好ましくは１６０℃から２００℃までの範囲であり、より好ましくは１６０℃から１９０℃までの範囲であり、より好ましくは１６０℃から１８０℃までの範囲である。前駆体化合物の量は、適宜、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前記前駆体が、前記の好ましい組成をもって得られるように選択される。

【００３０】

ステップ（ｉ．１．２）

水熱合成の後に、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の得られた前駆体は、好ましくは適宜、その母液からステップ（ｉ．１．２）に従って分離される。ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体をその母液から分離するあらゆる考えられる方法が可能である。これらの方法は、例えば濾過、限外濾過、透析濾過および遠心分離法または、例えば噴霧乾燥法および噴霧造粒法を含む。これらの方法の２種以上の組み合わせを適用することができる。

【００３１】

好ましくは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前記前駆体は、その母液から濾過によって分離され、そしてこうして得られた材料は、例えば濾過ケークの形の材料は、５０℃までの温度で、好ましくは１５℃から５０℃までの、より好ましくは１５℃から３５℃までの、より好ましくは２０℃から３０℃までの温度で、好ましくは少なくとも１種の適切な洗浄剤での洗浄に、好ましくは水での洗浄にかけられる。洗浄が適用される場合に、該洗浄工程を、洗浄水が、高くても１０００μＳ／ｃｍの、より好ましくは高くても８００μＳ／ｃｍの、より好ましくは高くても５００μＳ／ｃｍの導電性を有するようになるまで継続することが好ましい。

【００３２】

場合により、得られたゼオライト材料は、予備乾燥にかけられる。その予備乾燥は、例えばゼオライト材料を適切なガス流、例えば空気、リーンエア、または工業用窒素へと、

好ましくは４時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは５時間から８時間までの範囲の時間にわたりさらすことによって行われる。

【００３３】

場合により予備乾燥された濾過ケークは、好ましくは乾燥される。好ましくは、乾燥は、１００℃から３００℃の範囲の、より好ましくは１５０℃から２７５℃までの範囲の、より好ましくは２００℃から２５０℃までの範囲の温度で、適切な雰囲気中、例えば工業用窒素、空気またはリーンエア中で行われる。そのような乾燥は、例えば適切な乾燥オーブン中で、または噴霧乾燥によって行われ、その際、噴霧乾燥のためには、好ましくは水性懸濁液が、好ましくは前記場合により予備乾燥された濾過ケークから製造される。前記乾燥が噴霧乾燥により行われる場合に、その乾燥ガスの入口温度は、好ましくは２００℃から２５０℃までの範囲であり、より好ましくは２２０℃から２５０℃までの範囲であり、そして乾燥ガスの出口温度は、好ましくは１００℃から１７５℃までの範囲であり、より好ましくは１２０℃から１５０℃までの範囲である。

【００３４】

噴霧乾燥が行われる場合に、ステップ（ｉ．１．２）から得られたゼオライト材料を含有する母液を、場合により濃縮の後に、直接的に噴霧乾燥にかけることが考えられる。好ましくは、前記の乾燥された濾過ケークは、場合により、洗浄され、場合により予備乾燥されたゼオライト材料の適切な再懸濁の後に噴霧乾燥にかけられ、その際、水性懸濁液は、好ましくは、該懸濁液の全質量に対して、２質量％から３５質量％までの範囲の、好ましくは５質量％から２５質量％までの範囲の、より好ましくは１０質量％から２０質量％までの範囲の好ましい固体含量を有して製造される。

【００３５】

ステップ（ｉ．１．３）

好ましい乾燥の後に、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体を焼成にかけることで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料が得られる。焼成の間に、ＭＷＷテンプレート化合物は、好ましくは少なくとも部分的に、より好ましくは実質的に完全に該骨格構造から除去される。好ましい焼成温度は、４００℃から７００℃までの範囲であり、より好ましくは５００℃から６７５℃までの範囲であり、より好ましくは５５０℃から６５０℃までの範囲である。焼成が行われるのに好ましい雰囲気は、工業用窒素、空気、またはリーンエアを含む。好ましい焼成時間は、０．５時間から１２時間までの範囲であり、より好ましくは１時間から１０時間までの範囲であり、より好ましくは２時間から６時間までの範囲である。

【００３６】

従って、本発明の方法は、好ましくは、

（ｉ．１．３）　ステップ（ｉ．１．２）から得られたＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体を焼成することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を得るステップ

を含む。

【００３７】

従ってまた、本発明は、前記ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を、ステップ（ｉ．１）において、以下のステップ（ｉ．１．１）～（ｉ．１．３）：

（ｉ．１．１）　Ｙの起源、好ましくはケイ素源、より好ましくはアンモニアで安定化されたコロイダルシリカ、Ｙの起源、好ましくはホウ素源、好ましくはホウ酸、およびＭＷＷテンプレート化合物、好ましくはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’－ヘキサメチル－１，５－ペンタンジアンモニウムイオン、１，４－ビス（Ｎ－メチルピロリジニウム）ブタン、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択されるＭＷＷテンプレート化合物を含有する水性合成混合物からＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体を水熱合成することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体をその母

液中で得るステップ、
（ｉ．１．２） 前記ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体をその母液から分離するステップであって、乾燥を含み、好ましくはＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体の噴霧乾燥を含むステップ、
（ｉ．１．３） ステップ（ｉ．１．２）から得られたＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の前駆体を、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲の、より好ましくは５００℃から６７５℃までの範囲の、より好ましくは５５０℃から６５０℃までの範囲の温度で、好ましくは０．５時間から１２時間までの範囲の、より好ましくは１時間から１０時間までの、より好ましくは２時間から６時間までの時間にわたり焼成することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を得るステップ、
を含む方法によって準備され、その際、ステップ（ｉ．１．１）の合成において、前記Ｘの起源中に含まれるX_2O_3として計算されるＸの、好ましくはホウ素源中に含まれるB_2O_3として計算されるＢの、Ｙの起源中に含まれるYO_2として計算されるＹに対する、好ましくはＳｉ源中に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比が、好ましくは０．４：１から０．６：１までの、より好ましくは０．４５：１から０．５５：１までの、より好ましくは０．４７：１から０．５２：１までの範囲であり、
前記ＭＷＷテンプレート化合物の、Ｙの起源中に含まれるYO_2として計算されるＹに対する、好ましくはＳｉ源中に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、好ましくは０．８：１から１．７：１までの、より好ましくは１．０：１から１．５：１までの、より好ましくは１．１：１から１．３：１までの範囲であり、かつ
H_2Oの、Ｙの起源中に含まれるYO_2として計算されるＹに対する、好ましくはＳｉ源中に含まれるSiO_2として計算されるＳｉに対するモル比は、好ましくは１２：１から２０：１までの、より好ましくは１３：１から１８：１までの、より好ましくは１４：１から１６：１までの範囲にある、前記方法に関する。

【００３８】

一般的に、ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料の骨格構造は、X_2O_3およびYO_2、好ましくはB_2O_3およびSiO_2を含む。好ましくは、先に記載された、X_2O_3およびYO_2のための適切な起源、好ましくはB_2O_3およびSiO_2のための適切な起源は、ステップ（ｉ．１）で準備されるＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９５質量％、好ましくは少なくとも９８質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％、より好ましくは少なくとも９９．５質量％、例えば少なくとも９９．６質量％、少なくとも９９．７質量％、少なくとも９９．８質量％、または少なくとも９９．９質量％が、X_2O_3およびYO_2、好ましくはB_2O_3およびSiO_2からなるような量で使用され、そしてそういった水熱合成条件にさらされる。特にステップ（ｉ．１）で準備されたＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料は、アルミニウム不含であり、前記材料は、本発明の文脈においては、アルミニウムを不純物として微量にだけ含有してよいＢ－ＭＷＷに関連している。

【００３９】

一般的に、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の骨格構造のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2は、特に制限されない。好ましくは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2は、少なくとも０．０３：１であり、好ましくは０．０３：１から０．１：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０９：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０８：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０７：１までの範囲である。このように、考えられる好ましいモル比X_2O_3：YO_2、B_2O_3：SiO_2は、０．０３：１から０．０６：１までの範囲、または０．０３：１から０．０５：１までの範囲、または０．０３：１から０．０４：１までの範囲、または０．０４：１から０．０７：１までの範囲、または０．０４：１から０．０６：１までの範囲、または０．０４：１から０．０５：１までの範囲、または０．０５：１から０．０７：１までの範囲、または０．０５：１から０．０６：１までの範囲、または０．０６：１から０．

０７：１までの範囲である。

【００４０】

ステップ（ｉ．２）

本発明の方法のステップ（ｉ．２）によれば、空の四面体骨格サイトは、ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト出発材料を液体溶剤系で処理することによって作成される。好ましくは、ステップ（ｉ．１）で準備される分離され、噴霧乾燥され、そして焼成されたゼオライト材料は、ステップ（ｉ．２）により液体溶剤系での処理にかけられ、そこから０．０３未満：１のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2を有するゼオライト材料が得られる。

【００４１】

一般的に、ステップ（ｉ．２）で使用される液体溶剤系の化学的性質に関して特段の制限は存在しない。このように、該ゼオライト材料のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2を０．０３未満：１の値へと低下させるために酸性水性系を使用することが考えられる。酸として、前記液体溶剤系は、例えば塩化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸または酒石酸を含んでよい。好ましくは、ステップ（ｉ．２）で使用される液体溶剤系は、水、一価アルコール、多価アルコールおよびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される。一価アルコールおよび多価アルコールに関しては、特段の制限は存在しない。好ましくは、これらのアルコールは、１個から６個までの炭素原子を、より好ましくは１個から５個までの炭素原子を、より好ましくは１個から４個までの炭素原子を、より好ましくは１個から３個までの炭素原子を含む。前記多価アルコールは、好ましくは２個から５個までのヒドロキシル基を、より好ましくは２個から４個までのヒドロキシル基を、好ましくは２個または３個のヒドロキシル基を含む。特に好ましい一価アルコールは、メタノール、エタノールおよびプロパノール、例えば１－プロパノールおよび２－プロパノールである。特に好ましい多価アルコールは、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールである。前記化合物の２種以上の混合物が使用される場合に、これらの混合物が水と、少なくとも１種の一価アルコールおよび／または少なくとも１種の多価アルコールとを含むことが好ましい。最も好ましくは、前記液状溶剤系は、水からなる。従って、本発明は、前記定義の方法、および該方法から得ることができる、または得られるゼオライト材料であって、液体溶剤系が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオール、およびそれらの２種以上の混合物、好ましくは水からなる群から選択される、前記方法およびゼオライト材料に関する。

【００４２】

更に、前記液体溶剤系が、塩化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸および酒石酸からなる群から選択される無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有しないことが特に好ましい。従ってまた、本発明は、前記液体溶剤系が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物、好ましくは水からなる群から選択され、かつ前記溶剤系が、塩化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸および酒石酸からなる群から選択される無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有しない、前記方法に関する。更により好ましくは、本発明は、また、前記液体溶剤系が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物、好ましくは水からなる群から選択され、かつ前記液体溶剤系が、無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有しない、前記方法に関する。

【００４３】

ステップ（ｉ．２）による反応条件は、前記の溶剤系が、その液体状態にあるとともに、モル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2が大きくても０．０２：１の値にま

で減少されるのであれば特に制限されない。特に、以下に記載の好ましい温度に関して、当業者は、溶剤系をその液体状態に保つために処理が行われるその都度の圧力を選択するものである。ステップ（ｉ．２）による処理の時間に関して特段の制限は存在しない。上述の時間は、前記液体溶剤系が以下に記載される処理温度のもと維持される時間と理解されるべきである。好ましくは、ステップ（ｉ．２）において、前記処理は、６時間から２０時間までの、より好ましくは７時間から１７時間までの、より好ましくは８時間から１２時間までの時間にわたり行われる。好ましい処理温度は、５０℃から１２５℃までの範囲であり、好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲であり、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲である。最も好ましくは、ステップ（ｉ．２）による処理は、溶剤系の沸点で行われる。その溶剤系が２種以上の成分から構成される場合に、ステップ（ｉ．２）による処理は、好ましくは、最も低い沸点を有する成分の沸点で行われる。

【００４４】

好ましくは、ステップ（ｉ．２）による処理は、還流下に行われる。このように、ステップ（ｉ．２）による処理のために使用される開放系に相当する好ましい容器は、好ましくは還流冷却器を備えている。ステップ（ｉ．２）による処理の間に、前記液体溶剤系の温度は、実質的に一定に保たれるか、または変更され、こうして前記液体溶剤系での処理は、２つ以上の異なる温度で行われる。最も好ましくは、前記温度は、先に定義された範囲内で実質的に一定に保たれる。

【００４５】

従って、本発明は、

（ｉ．２）　ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト材料を液体溶剤系、好ましくは水で処理することによって、０．０３未満：１のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2を有するゼオライト材料を、開放系中で還流下に９５℃から１０５℃までの範囲の温度で得て、そして該ゼオライト材料を液体溶剤系から少なくとも部分的に分離するステップ

を含む、前記方法に関する。

【００４６】

使用されるゼオライト材料の液体溶剤系の量に対する量に限っては特段の制限は存在しない。好ましくは、ゼオライト材料の、液体溶剤系に対する質量比は、１：５から１：５０までの範囲であり、より好ましくは１：１０から１：３５までの範囲であり、より好ましくは１：１０から１：２０までの範囲であり、更により好ましくは１：１２から１：１８までの範囲である。

【００４７】

ステップ（ｉ．２）による処理の間に、液体溶剤系は適宜撹拌することが更に好ましい。ステップ（ｉ．２）の間に、撹拌速度は、実質的に一定に保たれるか、または変更され、こうして前記処理は、２つ以上の異なる撹拌速度で行われる。最も好ましくは、前記ゼオライト材料は、液体溶剤系中に最初の撹拌速度で懸濁され、ステップ（ｉ．２）の間に前記温度で、撹拌速度は変更される、好ましくは増大される。前記撹拌速度自体は、適宜、例えば液体溶剤系の容量、使用されるゼオライト材料の量、所望される温度等に応じて選択できる。好ましくは、ゼオライト材料が液体溶剤系中に懸濁される撹拌速度は、５ｒｐｍから２００ｒｐｍ（１分間当たりの回転数）までの、より好ましくは１０ｒｐｍから２００ｒｐｍまでの、より好ましくは２０ｒｐｍから５５ｒｐｍまでの、より好ましくは３０ｒｐｍから５０ｒｐｍまでの範囲である。前記温度での処理が行われる撹拌速度は、好ましくは、５０ｒｐｍから１００ｒｐｍまでの、より好ましくは５５ｒｐｍから９０ｒｐｍまでの、より好ましくは６０ｒｐｍから８０ｒｐｍまでの範囲である。

【００４８】

ステップ（ｉ．２）による処理の後に、得られたゼオライト材料は、好ましくは液体溶剤系から分離される。従ってまた、本発明は、更に

（ｉ．３）　ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を液体溶剤系から少なくとも部分的に分離するステップであって、場合により乾燥を含むステップ

を含む前記方法に関する。

【００４９】

ステップ（ｉ．３）

ゼオライト材料を液体溶剤系から分離する全ての方法が考えられる。これらの方法は、例えば濾過、限外濾過、透析濾過および遠心分離法または、例えば噴霧乾燥法および噴霧造粒法を含み、その際、濾過法は、吸引ステップおよび／または圧力濾過ステップを含んでよい。これらの方法の２種以上の組み合わせを適用することができる。

【００５０】

１つ以上の任意の洗浄法に関しては、任意の考えられる溶剤を使用することができる。使用できる洗浄剤は、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノールもしくはプロパノール、またはそれらの２種以上の混合物である。混合物の例は、２種以上のアルコール、例えばメタノールとエタノール、またはメタノールとプロパノール、またはエタノールとプロパノール、またはメタノールとエタノールとプロパノールの混合物、または水と少なくとも１種のアルコールとの混合物、例えば水とメタノール、または水とエタノール、または水とプロパノール、または水とメタノールとエタノール、または水とメタノールとプロパノール、または水とエタノールとプロパノール、または水とメタノールとエタノールとプロパノールの混合物である。水、または水と少なくとも１種のアルコールとの混合物、好ましくは水とエタノールの混合物が好ましく、その際、蒸留水は唯一の洗浄剤としては非常に特に好ましい。洗浄が適用される場合に、該洗浄工程を、洗浄水が、高くても１０００μＳ／ｃｍの、より好ましくは高くても８５０μＳ／ｃｍの、より好ましくは高くても７００μＳ／ｃｍの導電性を有するようになるまで継続することが好ましいことがある。

【００５１】

本発明によれば、前記ゼオライト材料は、好ましくは懸濁液から濾過によって分離されて、濾過ケークが得られ、その濾過ケークは好ましくは洗浄に、好ましくは水での洗浄にかけられる。

【００５２】

ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の液体溶剤系からの、好ましくは濾過によって達成される分離の後に、そして洗浄の後に、ステップ（ｉｉ）で得られたゼオライト材料は場合により乾燥にかけられる。その乾燥法は、任意には１つ以上の乾燥ステップを含んでよい。一般的に、任意の考えられる乾燥手段を使用することができる。乾燥法は、好ましくは、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を加熱すること、および／または該ゼオライト材料に真空をかけることを含む。

【００５３】

好ましくは、分離され、洗浄されたゼオライト材料は、予備乾燥にかけられる。その予備乾燥は、例えば濾過ケークを適切なガス流、例えば空気、リーンエア、または窒素へと、好ましくは４時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは５時間から８時間までの範囲の時間にわたりさらすことによって行われる。

【００５４】

好ましくは、任意の予備乾燥後に、ゼオライト材料は乾燥にかけられる。好ましくは、乾燥は、１００℃から３００℃の範囲の、より好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１１０℃から１４０℃までの範囲の温度で、適切な雰囲気中、例えば工業用窒素、空気またはリーンエア中で行われる。好ましい乾燥時間は、１時間から４８時間までの、好ましくは２時間から２４時間までの、より好ましくは６時間から１８時間までの範囲である。

【００５５】

従ってまた、本発明は、更に

（ｉ．３）　ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を液体溶剤系から少なくとも部分的に分離する、乾燥を含むステップであって、好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１１０℃から１４０℃までの範囲の温度で行われるステップ

を含む前記方法に関する。

【００５６】

乾燥は、噴霧乾燥によって行うこともできる。噴霧乾燥が行われる場合に、その乾燥ガスの入口温度は、好ましくは２００℃から２５０℃までの範囲であり、より好ましくは２２０℃から２５０℃までの範囲であり、そして乾燥ガスの出口温度は、好ましくは１００℃から１７５℃までの範囲であり、より好ましくは１２０℃から１５０℃までの範囲である。噴霧乾燥が行われる場合に、ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を含有する懸濁液を、場合により濃縮の後に、直接的に噴霧乾燥にかけることが考えられる。更に、前記分離され、洗浄されたゼオライト材料を、好ましくは前記洗浄され、場合により予備乾燥されたゼオライト材料を、好ましくは脱イオン水中で適宜再懸濁した後に噴霧乾燥にかけることが考えられる。好ましくは、水性懸濁液の固体含量は、該懸濁液の全質量に対して、２質量％から３５質量％までの、好ましくは５質量％から２５質量％までの、より好ましくは１０質量％から２０質量％までの範囲である。

【００５７】

好ましくは、ステップ（ｉ．３）から得られたゼオライト材料は、粉末の形、好ましくは噴霧乾燥粉末（ｓｐｒａｙ　ｐｏｗｄｅｒ）の形であり、その際、前記噴霧乾燥粉末は、ステップ（ｉ．１）での噴霧乾燥および／またはステップ（ｉ．３）での噴霧乾燥から得られるものである。

【００５８】

従って、ステップ（ｉ）によれば、空の四面体骨格サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料は、好ましくは、以下のステップ（ｉ．１）～（ｉ．３）：

（ｉ．１）　ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト出発材料を準備するステップであって、該ゼオライト出発材料の骨格構造が、X_2O_3およびYO_2を含み、かつX_2O_3：YO_2のモル比が、少なくとも０．０３：１であり、好ましくは０．０３：１から０．０９：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０８：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０７：１までの範囲であるステップ、

（ｉ．２）　ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト出発材料を液体溶剤系で、好ましくは還流下に処理することによって空の四面体骨格サイトを生成させることで、０．０３未満：１のX_2O_3：YO_2のモル比を有するゼオライト材料を得るステップであって、前記液体溶剤系が、好ましくは、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、前記液体溶剤系が、より好ましくは水であり、より好ましくは前記液体溶剤系が、無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有せず、かつ前記処理が、好ましくは５０℃から１２５℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲の、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは７時間から１７時間までの範囲の、より好ましくは８時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われるステップ、

（ｉ．３）　ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を、前記液体溶剤系から少なくとも部分的に分離するステップであって、乾燥を含み、好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１１０℃から１４０℃までの範囲の温度で行われるステップ、

を含む方法によって準備される。

【００５９】

本発明によれば、ステップ（ｉ．３）から得られた分離されたゼオライト材料は、場合によりステップ（ｉ．４）において焼成にかけられる。

【００６０】

ステップ（ｉ．４）

好ましくは、ステップ（ｉ．４）による焼成は、空気、リーンエア、または窒素等の適切な雰囲気中で、４００℃から８００℃までの範囲の、好ましくは６００℃から７００℃

までの範囲の温度で、１時間から１０時間までの、好ましくは２時間から６時間までの範囲の時間にわたり行われる。

【００６１】

従って、ステップ（ｉ）によれば、空の四面体骨格サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料は、好ましくは、以下のステップ（ｉ．１）～（ｉ．４）：

（ｉ．１）　ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト出発材料を準備するステップであって、該ゼオライト出発材料の骨格構造が、X_2O_3およびYO_2を含み、かつX_2O_3：YO_2のモル比が、少なくとも０．０３：１であり、好ましくは０．０３：１から０．０９：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０８：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０７：１までの範囲であるステップ、

（ｉ．２）　ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト出発材料を液体溶剤系で、好ましくは還流下に処理することによって空の四面体骨格サイトを生成させることで、０．０３未満：１のX_2O_3：YO_2のモル比を有するゼオライト材料を得るステップであって、前記液体溶剤系が、好ましくは、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、前記液体溶剤系が、より好ましくは水であり、より好ましくは前記液体溶剤系が、無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有せず、かつ前記処理が、好ましくは５０℃から１２５℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲の、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは７時間から１７時間までの範囲の、より好ましくは８時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われるステップ、

（ｉ．３）　ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を、前記液体溶剤系から少なくとも部分的に分離するステップであって、乾燥を含み、好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１１０℃から１４０℃までの範囲の温度で行われるステップ、

（ｉ．４）　場合により、ステップ（ｉ．３）から得られた分離されたゼオライト材料を、好ましくは４００℃から８００℃までの範囲の、より好ましくは６００℃から７００℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは１時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは２時間から６時間までの範囲の時間にわたり焼成するステップ、

を含む方法によって準備される。

【００６２】

好ましくは、ステップ（ｉ．３）で得られたゼオライト材料は、ステップ（ｉｉｉ）の前に焼成にかけられない。

【００６３】

従って、ステップ（ｉ）によれば、空の四面体骨格サイトを有するＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料は、好ましくは、以下のステップ（ｉ．１）～（ｉ．３）：

（ｉ．１）　ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト出発材料を準備するステップであって、該ゼオライト出発材料の骨格構造が、X_2O_3およびYO_2を含み、かつX_2O_3：YO_2のモル比が、少なくとも０．０３：１であり、好ましくは０．０３：１から０．０９：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０８：１までの範囲であり、より好ましくは０．０３：１から０．０７：１までの範囲であるステップ、

（ｉ．２）　ステップ（ｉ．１）で準備されたゼオライト出発材料を液体溶剤系で、好ましくは還流下に処理することによって空の四面体骨格サイトを生成させることで、０．０３未満：１のX_2O_3：YO_2のモル比を有するゼオライト材料を得るステップであって、前記液体溶剤系が、好ましくは、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、プロパン－１，２，３－トリオールおよびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、前記液体溶剤系が、より好ましくは水であり、より好ましくは前記液体溶剤系が、無機酸もしくは有機酸またはそれらの塩を含有せず、かつ前記処理が、好ましくは５０℃から１

２５℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１１５℃までの範囲の、より好ましくは９５℃から１０５℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは７時間から１７時間までの範囲の、より好ましくは８時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われるステップ、
（ｉ．３） ステップ（ｉ．２）から得られたゼオライト材料を、前記液体溶剤系から少なくとも部分的に分離するステップであって、乾燥を含み、好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１１０℃から１４０℃までの範囲の温度で行われるステップ、
を含む方法によって準備され、ステップ（ｉ．３）の後で、かつステップ（ｉｉｉ）の前に、好ましくは乾燥されたゼオライト材料は、６００℃から７００℃までの範囲の温度で、かつ２時間から６時間までの範囲の時間で焼成にかけられず、好ましくは４００℃から８００℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは１時間から１０時間までの範囲の時間にわたり焼成にかけられず、より好ましくは焼成にかけられない。

【００６４】

本発明によれば、ステップ（ｉｉ）による液体溶剤系による処理は、ゼオライト材料中のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2を減少させるため、その処理は、ＭＷＷ型の骨格構造からＸの少なくとも一部を除去して、該ゼオライト骨格中に空の四面体サイトを生成する方法である。従って、ステップ（ｉｉ）から得られたＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2は、ステップ（ｉ）で準備されたＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料のモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2よりも高い。本発明の好ましい一実施形態によれば、ステップ（ｉｉ）で得られたモル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2は、大きくても０．０１：１であり、好ましくは０．００１：１から０．０１：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００９：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００８：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００７：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００６：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００５：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００４：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００３：１までの範囲である。

【００６５】

従って、本発明は、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料の骨格構造において、前記モル比X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2が、大きくても０．０１：１であり、好ましくは０．００１：１から０．０１：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００９：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００８：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００７：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００６：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００５：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００４：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００３：１までの範囲である、前記方法に関する。

【００６６】

従ってまた、本発明は、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料の骨格構造において、X_2O_3：YO_2のモル比が、大きくても０．０１：１であり、好ましくは０．００１：１から０．０１：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００３：１までの範囲である、前記方法に関する。

【００６７】

本発明によれば、SiO_2源およびB_2O_3源を基礎とするＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料を準備することが好ましい。ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料がアルミニウムを含まないことが特に好ましい。本発明のこの文脈で使用される用語「アルミニウムを含まない」は、例えばゼオライト材料の製造のために使用される合成混合物中に存在する出発材料中のアルミニウム不純物から生じうる不純物として、つまりケイ素

源、ホウ素源、テンプレート化合物および水中の不純物として微量でのみアルミニウムを含有しうるＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料に関する。特に、ステップ（ｉ．１）での合成混合物中ではアルミニウム源は使用されない。

【００６８】

好ましくは、ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９５質量％、好ましくは少なくとも９８質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％は、X_2O_3およびYO_2、好ましくはB_2O_3およびSiO_2からなる。より好ましくは、ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９９．５質量％、好ましくは少なくとも９９．８質量％、より好ましくは少なくとも９９．９質量％は、X_2O_3およびYO_2、好ましくはB_2O_3およびSiO_2からなる。

【００６９】

従ってまた、本発明は、ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９５質量％、好ましくは少なくとも９８質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％が、X_2O_3およびYO_2からなる、前記方法に関する。

【００７０】

ゼオライト骨格からのＸ、好ましくはＢの除去にかけられるＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の組成に基づき、かつ更にゼオライト骨格からのＸ、好ましくはＢの除去から得られるＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の組成に基づき、除去段階によって形成される空の四面体骨格サイトのモル量は簡単に計算することができる。

【００７１】

ステップ（ｉｉ）

本発明の方法のステップ（ｉｉ）によれば、スズイオン源は、固体形で準備される。

【００７２】

一般的に、スズイオン源に関しては、スズがステップ（ｉｉｉ）によるゼオライト骨格中に固体イオン交換によって導入できるのであれば、特段の制限は存在しない。

【００７３】

好ましくは、スズイオン源は、スズ（ＩＩ）アルコキシド、スズ（ＩＶ）アルコキシド、有機酸のスズ（ＩＩ）塩、有機酸のスズ（ＩＶ）塩、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される。より好ましくは、前記スズイオン源は、１個から４個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、もしくは４個の炭素原子を有するスズ（ＩＩ）アルコキシド、１個から４個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、もしくは４個の炭素原子を有するスズ（ＩＶ）アルコキシド、１個から６個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、４個の炭素原子、５個の炭素原子、もしくは６個の炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＩ）塩、１個から６個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、４個の炭素原子、５個の炭素原子、もしくは６個の炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＶ）塩、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される。より好ましくは、前記スズイオン源は、１個から６個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、４個の炭素原子、５個の炭素原子、もしくは６個の炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＩ）塩、または１個から６個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、４個の炭素原子、５個の炭素原子、もしくは６個の炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＶ）塩を含む。より好ましくは、前記スズイオン源は、１個から６個までの炭素原子、例えば１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子、４個の炭素原子、５個の炭素原子、または６個の炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＩ）塩を含む。より好ましくは、前記スズイオン源は、酢酸スズ（ＩＩ）を含む。

【００７４】

従って、本発明は、ステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源は、スズ（ＩＩ）アルコキシド、スズ（ＩＶ）アルコキシド、有機酸のスズ（ＩＩ）塩、有機酸のスズ（ＩＶ）塩およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、好ましくは１個から４個ま

での炭素原子を有するスズ（ＩＩ）アルコキシド、１個から４個までの炭素原子を有するスズ（ＩＶ）アルコキシド、１個から６個までの炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＩ）塩、１個から６個までの炭素原子を有する有機酸のスズ（ＩＶ）塩、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され、その際、より好ましくは、ステップ（ｉｉ）で準備されるスズイオン源は酢酸スズ（ＩＩ）である、前記方法に関する。

【００７５】

ステップ（ｉｉｉ）

本発明の方法のステップ（ｉｉｉ）によれば、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料とステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源とを固体イオン交換条件下で接触させることによって、スズをステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料中へと導入することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料が得られる。

【００７６】

ステップ（ｉｉｉ）で使用されるスズイオン源の量とゼオライト材料の量に関しては、特段の制限は存在しない。一般的に、スズイオン源の量は、製造されるスズ含有のゼオライト材料の所望されるスズ含量に応じて選択されるものである。好ましくは、本発明によれば、高いスズ含量を有するスズ含有のゼオライト材料が製造される。従って、スズイオン源は、空の四面体サイトの１００％までがスズで満たされうるような空の四面体骨格サイトを有するゼオライト材料の量に対する量で使用される。除去段階によって形成される空の四面体骨格サイトのモル量は前記のように簡単に計算できるので、スズイオン源の所要量もまた簡単に決定することができる。好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）によれば、前記ゼオライト材料と接触されるスズイオン源中に含まれるスズの、前記ゼオライト材料の空の四面体骨格サイトに対するモル比は、大きくても１：１である。

【００７７】

従って、本発明は、ステップ（ｉｉｉ）によれば、前記ゼオライト材料と接触されるスズイオン源中に含まれるスズの、前記ゼオライト材料の空の四面体骨格サイトに対するモル比が、大きくても１：１である、前記方法に関する。

【００７８】

空の四面体骨格サイトの量に応じて、好ましいスズ含有の材料は、本発明によれば、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、１質量％から２０質量％までの範囲の、好ましくは２質量％から１８質量％までの範囲の、より好ましくは５質量％から１６質量％までの範囲のスズ含量を有して製造される。

【００７９】

好ましくは、スズ含有の材料は、本発明によれば、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、少なくとも１０質量％のスズ含量を有して製造される。より好ましくは、スズ含有の材料は、本発明によれば、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、１０質量％から２０質量％までの、より好ましくは１０．５質量％から１９質量％までの、より好ましくは１１質量％から１８質量％までの、より好ましくは１１．５質量％から１７質量％までの、より好ましくは１２質量％から１６質量％までの範囲のスズ含量を有して製造される。

【００８０】

ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料とステップ（ｉｉ）で準備されるスズイオン源とがステップ（ｉｉｉ）による固体イオン交換条件下で接触される方法に関しては何ら特段の制限は課されない。好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）において、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料を、ステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と、固体イオン交換条件下で接触させることは、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料と一緒に該スズイオン源とを混合することを含む。

【００８１】

いかなる適切な混合方法も適用できる。例えば、該混合は、手動で、または適切な混合装置を使用して実施できる。手動の混合は、例えば、ステップ（ｉ）で準備されるゼオライト材料を、ステップ（ｉｉ）で準備されるスズイオン源と一緒に、例えば適切な乳鉢に

おいて磨砕することによって実施することができる。適切な混合装置は、例えば高エネルギーミキサ、粉砕ミル、例えばボールミル、ロッドミル、自生粉砕機、半自生粉砕機、ペブルミル、高圧粉砕ローラ、ブーアストンミル、垂直軸型衝撃式粉砕機、または塔式粉砕機を含む。

【００８２】

好ましくは、該混合は、混合の間に高いエネルギー入力を、好ましくは１００Ｗから１０００Ｗまでの範囲の、より好ましくは２００Ｗから８００Ｗまでの範囲の、より好ましくは３００Ｗから６００Ｗまでの範囲のエネルギー入力を供給する適切な装置中で行われる。該混合が混合物の撹拌により混合エネルギーを供給する混合装置中で行われる場合に、該混合は、１００Ｗから１０００Ｗまでの範囲の、好ましくは２００Ｗから８００Ｗまでの範囲の、より好ましくは３００Ｗから６００Ｗまでの範囲の撹拌エネルギー入力で撹拌しながら行うことが好ましい。

【００８３】

好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）において、前記ゼオライト材料は、前記スズイオン源と一緒に、２分間から５時間までの範囲の、好ましくは５分間から３時間までの範囲の、より好ましくは１０分間から２時間までの範囲の時間にわたり混合される。

【００８４】

従ってまた、本発明は、ステップ（ｉｉｉ）において、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料とステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源とを固体イオン交換条件下で接触させることによってスズをステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料中に導入することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料が得られ、前記固体イオン交換条件は、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料をステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と一緒に、好ましくはステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料とステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源との混合物を撹拌することにより供給される、１００Ｗから１０００Ｗまでの範囲の、好ましくは２００Ｗから８００Ｗまでの範囲の、より好ましくは３００Ｗから６００Ｗまでの範囲のエネルギー入力で混合することを含む、前記方法に関する。

【００８５】

従ってまた、本発明は、ステップ（ｉｉｉ）において、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料とステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源とを固体イオン交換条件下で接触させることによってスズをステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料中に導入することで、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料が得られ、前記固体イオン交換条件は、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料をステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と一緒に、２分間から５時間までの範囲の、好ましくは５分間から３時間までの範囲の、より好ましくは１０分間から２時間までの範囲の時間にわたり、好ましくはステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料とステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源との混合物を撹拌することにより供給される、１００Ｗから１０００Ｗまでの範囲の、好ましくは２００Ｗから８００Ｗまでの範囲の、より好ましくは３００Ｗから６００Ｗまでの範囲のエネルギー入力で混合することを含む、前記方法に関する。

【００８６】

本発明の方法によれば、ステップ（ｉ）で準備されたゼオライト材料をステップ（ｉｉ）で準備されたスズイオン源と一緒に混合する前に、前記ゼオライト材料および／または前記スズイオン源を別々に磨砕または粉砕することが可能である。従ってまた、本発明は、前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記ゼオライト材料を磨砕および／または粉砕するか；または前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記スズイオン源を磨砕および／または粉砕するか；または前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記ゼオライト材料を磨砕および／または粉砕し、かつ前記ゼオライト材料を前記スズイオン源と一緒に粉砕する前に、前記スズイオン源を磨砕および／または粉砕することを含む、前記方法に関する。

【００８７】

好ましくは、本発明の方法は、更に、前記の固体イオン交換ステップから得られるゼオライト材料が熱処理にかけられる追加のステップを含む。従ってまた、本発明は、更に（ｉｖ） ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を熱処理にかけるステップを含む、前記方法に関する。

【００８８】

ステップ（ｉｖ）

本発明の方法のステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料は、熱処理にかけられる。

【００８９】

場合により、前記熱処理は、ステップ（ｉｉｉ）から得られるゼオライト材料を乾燥させることを含む。そのような乾燥は、好ましくは７５℃から１７５℃までの範囲の、より好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で行うことができる。前記乾燥は、好ましくは２時間から４８時間までの範囲の、より好ましくは６時間から２４時間までの範囲の時間にわたり行うことができる。更に、前記乾燥は、酸素を含む雰囲気下で、例えば純粋な酸素、空気もしくはリーンエア下で、またはアルゴンもしくは窒素、好ましくは工業用窒素等の不活性雰囲気下で行うことができる。好ましくは、前記乾燥は、少なくとも部分的に、酸素を含む雰囲気において行われる。

【００９０】

本発明によれば、本発明の方法のステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を、前記乾燥からなる熱処理にかけることが考えられる。従って、本発明は、ステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を、好ましくは７５℃から１７５℃までの範囲の、より好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で、好ましくは２時間から４８時間までの範囲の、より好ましくは６時間から２４時間までの範囲の時間にわたり、好ましくは、酸素を含む雰囲気下で、例えば純粋な酸素、空気もしくはリーンエア下で、またはアルゴンもしくは窒素、好ましくは工業用窒素等の不活性雰囲気下で、より好ましくは酸素を含む雰囲気下で、例えば純粋な酸素、空気もしくはリーンエア下で乾燥させることによって、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を熱処理にかける、前記方法に関する。

【００９１】

前記乾燥は、任意の適切な装置において、例えばスタティックオーブン（ｓｔａｔｉｃ ｏｖｅｎ；静置型オーブン）中で、または連続的な乾燥装置中で行うことができる。前記乾燥は、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を、好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を含有する好ましくは水性の懸濁液の調製後に噴霧乾燥させることを含みうる。好ましくは、水性懸濁液の固体含量は、該懸濁液の全質量に対して、２質量％から３５質量％までの、好ましくは５質量％から２５質量％までの、より好ましくは１０質量％から２０質量％までの範囲である。

【００９２】

好ましくは、本発明の方法のステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料は、該ゼオライト材料の焼成を含む熱処理にかけられる。本発明の一実施形態によれば、ステップ（ｉｖ）による熱処理は、ゼオライト材料の焼成からなる。本発明のもう一つの実施形態によれば、ステップ（ｉｖ）による熱処理は、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を乾燥させ、引き続き乾燥されたゼオライト材料を焼成することを含み、その際、ステップ（ｉｖ）による熱処理はステップ（ｉｉｉ）から得られるゼオライト材料を乾燥させ、引き続き乾燥されたゼオライト材料を焼成することからなる。

【００９３】

本発明によれば、該焼成は、１段階、２段階またはそれより多段階の後続の焼成段階で行われ、その際、それぞれの段階において、焼成条件は互いに同じまたは異なってよいことが考えられる。好ましくは、前記焼成は、少なくとも１段階で、酸素を含む雰囲気中で、例えば純粋な酸素、空気またはリーンエア中で行われる。従って、ステップ（ｉｖ）に

よる焼成は、少なくとも部分的に、酸素を含む雰囲気中で行われることが好ましい。

【００９４】

こうして、ステップ（ｉｖ）による熱処理は、好ましくは、焼成を含み、その際、前記焼成は、好ましくは、４００℃から７００℃までの範囲の、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の温度で、好ましくは１時間から１０時間までの、より好ましくは２時間から８時間までの時間にわたり、好ましくは少なくとも部分的に、酸素を含む雰囲気において行われ、その際、ステップ（ｉｖ）による焼成は、部分的に、不活性ガス雰囲気において行うことができる。

【００９５】

本発明の好ましい焼成の実施形態によれば、ステップ（ｉｖ）による焼成は、少なくとも１段階の焼成段階で行われ、その際、それぞれの焼成段階において、焼成は酸素を含む雰囲気において行われる。焼成段階のそれぞれにおいて、焼成温度は、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲であり、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲であり、その際、異なる段階における焼成温度は異なってよい。少なくとも１段階の焼成段階の全焼成時間は、好ましくは１時間から１０時間までの範囲であり、より好ましくは２時間から８時間までの範囲である。好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料は、焼成温度にまで、０．２Ｋ／分から５Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは０．５Ｋ／分から４Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは１Ｋ／分から３Ｋ／分までの範囲の加熱勾配で加熱される。好ましくは、ステップ（ｉｖ）による焼成が完全に酸素を含む雰囲気中で行われる場合に、１段階の焼成段階で焼成を行うことが好ましい。

【００９６】

従って、本発明は、ステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料が熱処理にかけられ、前記熱処理は、該ゼオライト材料を、１段階の焼成段階において、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲の、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の焼成温度で、好ましくは１時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは２時間から８時間までの範囲の焼成時間にわたり焼成することを含み、その際、この熱処理は、好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を、焼成温度へと、０．２Ｋ／分から５Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは０．５Ｋ／分から４Ｋ／分までの、より好ましくは１Ｋ／分から３Ｋ／分までの範囲の加熱勾配で加熱することを含む、前記方法に関する。

【００９７】

本発明のもう一つの好ましい焼成の実施形態によれば、ステップ（ｉｖ）による焼成は、少なくとも２段階の焼成段階で行われ、その際、少なくとも１段階の焼成段階において、焼成は、酸素を含む雰囲気において行われ、かつ少なくとも１段階の焼成段階において、焼成は、不活性雰囲気中で行われる。焼成段階のそれぞれにおいて、焼成温度は、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲であり、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲であり、その際、異なる段階における焼成温度は異なってよい。少なくとも２段階の焼成段階の全焼成時間は、好ましくは１時間から１０時間までの範囲であり、より好ましくは２時間から８時間までの範囲である。好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料は、焼成温度にまで、０．２Ｋ／分から５Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは０．５Ｋ／分から４Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは１Ｋ／分から３Ｋ／分までの範囲の加熱勾配で加熱される。好ましくは、ステップ（ｉｖ）による焼成は、酸素を含む雰囲気中と、不活性雰囲気において行う場合に、該焼成は２段階の焼成段階で行うことが好ましく、その際、第一の焼成段階において、焼成は、酸素を含む雰囲気中で行われ、第二の焼成段階において、焼成は、不活性雰囲気中で行われるか、または第一の焼成段階において、焼成は、不活性雰囲気中で行われ、第二の焼成段階において、焼成は、酸素を含む雰囲気中で行われる。

【００９８】

従って、本発明は、ステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料が熱処理にかけられ、前記熱処理は、該ゼオライト材料を、２段階の焼成段階

において、それぞれの段階において、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲の、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の焼成温度で、好ましくは１時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは２時間から８時間までの範囲の全焼成時間にわたり焼成することを含み、その際、この熱処理は、好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を、焼成温度へと、０．２Ｋ／分から５Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは０．５Ｋ／分から４Ｋ／分までの、より好ましくは１Ｋ／分から３Ｋ／分までの範囲の加熱勾配で加熱することを含み、かつ第一の焼成段階において、焼成は、不活性雰囲気中で、好ましくは窒素中で行われ、かつ第二の焼成段階において、焼成は、酸素を含む雰囲気中で、好ましくは空気またはリーンエア中で行われる、前記方法に関する。

【００９９】

従って、本発明は、ステップ（ｉｖ）によれば、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料が熱処理にかけられ、前記熱処理は、該ゼオライト材料を、２段階の焼成段階において、それぞれの段階において、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲の、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の焼成温度で、好ましくは１時間から１０時間までの範囲の、より好ましくは２時間から８時間までの範囲の全焼成時間にわたり焼成することを含み、その際、この熱処理は、好ましくは、ステップ（ｉｉｉ）から得られたゼオライト材料を、焼成温度へと、０．２Ｋ／分から５Ｋ／分までの範囲の、より好ましくは０．５Ｋ／分から４Ｋ／分までの、より好ましくは１Ｋ／分から３Ｋ／分までの範囲の加熱勾配で加熱することを含み、かつ第一の焼成段階において、焼成は、酸素を含む雰囲気中で、好ましくは空気またはリーンエア中で行われ、かつ第二の焼成段階において、焼成は、不活性雰囲気中で、好ましくは窒素中で行われる、前記方法に関する。

【０１００】

前記焼成は、任意の適切な装置において、例えばスタティックオーブン中で、または連続的な焼成装置中で行うことができる。

【０１０１】

好ましくは、本発明の方法は、更に、前記の固体イオン交換ステップまたは前記熱処理ステップから得られるゼオライト材料が酸性水溶液での処理にかけられる追加のステップを含む。従ってまた、本発明は、更に

（ｖ）　ステップ（ｉｉｉ）または（ｉｖ）から、好ましくは（ｉｖ）から得られたゼオライト材料を、高くても５のｐＨを有する水溶液で処理するステップ

を含む、前記方法に関する。

【０１０２】

ステップ（ｖ）

本発明の方法のステップ（ｖ）によれば、ステップ（ｉｖ）で得られた熱処理されたゼオライト材料は、高くても５のｐＨを有する水溶液で処理される。

【０１０３】

好ましくは、高くても５のｐＨを有する水溶液は、少なくとも１種の有機酸、もしくは少なくとも１種の無機酸、または少なくとも１種の有機酸と少なくとも１種の無機酸を含む。有機酸は、好ましくは、シュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される。無機酸は、好ましくは、リン酸、硫酸、塩化水素酸、硝酸、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される。従って、本発明は、ステップ（ｖ）において、前記水溶液が、有機酸、好ましくはシュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される有機酸、および／または無機酸、好ましくはリン酸、硫酸、塩化水素酸、硝酸およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含む、前記方法に関する。より好ましくは、前記水溶液は、無機酸、好ましくは、リン酸、硫酸、塩化水素酸、硝酸、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含む。より好ましくは、前記水溶液は、無機酸、好ましくはリン酸、硫酸、塩化水素酸、硝酸、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含み、かつシュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択され

る有機酸を含まず、より好ましくは、有機酸を含まない。より好ましくは、前記水溶液は、硝酸を含む。より好ましくは、前記水溶液は、硝酸を含み、かつシュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸、およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される有機酸を含まず、より好ましくは、有機酸を含まない。より好ましくは、前記水溶液は、酸性化合物として硝酸のみを含む。

【０１０４】

従ってまた、本発明は、ステップ（ｖ）において、前記水溶液が、有機酸、好ましくはシュウ酸、酢酸、クエン酸、メタンスルホン酸およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される有機酸を含み、および／または無機酸、好ましくはリン酸、硫酸、塩化水素酸、硝酸およびそれらの２種以上の混合物からなる群から選択される無機酸を含み、その際、前記無機酸は、より好ましくは硝酸である、前記方法に関する。

【０１０５】

好ましくは、ステップ（ｖ）において、前記水溶液は、０から５までの範囲の、好ましくは０から４．５までの範囲の、より好ましくは０から４までの範囲の、より好ましくは０から３．５までの範囲の、より好ましくは０から３までの範囲の、より好ましくは０から２．５までの範囲の、より好ましくは０から２までの範囲のｐＨを有する。

【０１０６】

ステップ（ｖ）による水溶液での処理の温度に関して特段の制限は存在しない。好ましくは、ステップ（ｖ）において、熱処理されたゼオライト材料は、該水溶液で、７０℃から１００℃までの範囲の、好ましくは８０℃から１００℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１００℃までの範囲の温度で処理される。ステップ（ｖ）での処理が行われる容器の種類に関して特段の制限は存在しないが、該容器は、適宜、該水溶液がその液体状態である前記温度でゼオライト材料の処理を可能にするように選択される。従って、より高い温度に関する限り、ステップ（ｖ）における処理は、閉鎖系において自圧下（自生圧力下又は自発生圧力下ともいう）で行われる。

【０１０７】

ステップ（ｖ）による水溶液での処理の時間に関して特段の制限は存在しない。好ましくは、ステップ（ｖ）において、前記熱処理されたゼオライト材料は、水溶液によって、１０分間から４０時間までの範囲の、好ましくは３０分間から３０時間までの範囲の、より好ましくは１時間から２５時間までの範囲の時間にわたり処理される。

【０１０８】

ステップ（ｖ）で使用される水溶液の量に関する限り特段の制限は存在しない。好ましくは、前記水溶液の、熱処理されたゼオライト材料に対する質量比は、２：１から５０：１までの範囲であり、好ましくは８：１から４０：１までの範囲であり、より好ましくは１０：１から３５：１までの範囲である。

【０１０９】

従って、本発明は、ステップ（ｖ）において、ステップ（ｉｖ）で得られた熱処理された材料が、０から５までの範囲の、好ましくは０から３．５までの範囲の、より好ましくは０から２までの範囲のｐＨを有する水溶液で、７０℃から１００℃までの範囲の、好ましくは８０℃から１００℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１００℃までの範囲の温度で、かつ１０分間から４０時間までの範囲の、好ましくは３０分間から３０時間までの範囲の、より好ましくは１時間から２５時間までの範囲の時間にわたり処理され、その際、前記水溶液の、熱処理されたゼオライト材料に対する質量比は、２：１から５０：１までの範囲であり、好ましくは８：１から４０：１までの範囲であり、より好ましくは１０：１から３５：１までの範囲である、前記方法に関する。

【０１１０】

ステップ（ｖ）による処理の間に、ゼオライト材料を含有する水溶液を適宜撹拌することが好ましい。ステップ（ｖ）の間に、撹拌速度は、実質的に一定に維持されるか、または変更される。前記撹拌速度自体は、適宜、例えば水溶液の容量、使用されるゼオライト材料の量、所望される温度等に応じて選択できる。好ましくは、前記温度での処理が行わ

れる撹拌速度は、好ましくは、５０ｒｐｍから３００ｒｐｍ（１分間当たりの回転数）までの、より好ましくは１００ｒｐｍから２５０ｒｐｍまでの、より好ましくは１８０ｒｐｍから２２０ｒｐｍまでの範囲である。

【０１１１】

ステップ（ｉｖ）から得られたゼオライト材料をステップ（ｖ）による高くても５のｐＨを有する水溶液で処理した後に、該水溶液からＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を分離することが好ましい。該水溶液からゼオライト材料を分離する全ての考えられる方法が一般的に可能である。これらの方法は、例えば濾過、限外濾過、透析濾過および遠心分離法または、例えば噴霧乾燥法および噴霧造粒法を含む。これらの方法の２種以上の組み合わせを適用することができる。本発明の考えられる一実施形態によれば、前記ゼオライト材料は、水溶液から直接的な噴霧乾燥によって分離される。噴霧乾燥の前に、該水溶液中のゼオライト材料の含量を該懸濁液の濃縮によって高めることが可能であり、または該水溶液中のゼオライト材料の含量を該懸濁液の希釈によって下げることが可能である。好ましくは、前記ゼオライト材料は水溶液から適切な濾過によって分離され、こうして得られた材料は、例えば濾過ケークの形であり、それは場合により洗浄にかけられる。

【０１１２】

どの噴霧乾燥された材料も、好ましくは少なくとも１種の適切な洗浄剤での洗浄にかけられる。使用できる洗浄剤は、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノールもしくはプロパノール、またはそれらの２種以上の混合物である。混合物の例は、２種以上のアルコール、例えばメタノールとエタノール、またはメタノールとプロパノール、またはエタノールとプロパノール、またはメタノールとエタノールとプロパノールの混合物、または水と少なくとも１種のアルコールとの混合物、例えば水とメタノール、または水とエタノール、または水とプロパノール、または水とメタノールとエタノール、または水とメタノールとプロパノール、または水とエタノールとプロパノール、または水とメタノールとエタノールとプロパノールの混合物である。水、または水と少なくとも１種のアルコールとの混合物、好ましくは水とエタノールの混合物が好ましく、その際、蒸留水は唯一の洗浄剤としては非常に特に好ましい。好ましくは、前記洗浄は、５０℃までの温度で、より好ましくは１５℃から５０℃までの範囲の温度で、より好ましくは１５℃から３５℃までの範囲の温度で、より好ましくは２０℃から３０℃までの範囲の温度で行われる。好ましくは、前記洗浄は、洗浄から得られた水のｐＨが６．５から７．５までの範囲の、好ましくは６．７から７．３までの範囲の、より好ましくは６．９から７．１までの範囲のｐＨを有するようになるまで行われる。

【０１１３】

好ましくは、場合により洗浄されたゼオライト材料はステップ（ｖｉ）にかけられ、それにより乾燥および／または焼成される。より好ましくは、場合により洗浄されたゼオライト材料はステップ（ｖｉ）にかけられ、それにより乾燥および焼成される。

【０１１４】

ステップ（ｖｉ）

乾燥条件に関して特段の制限は存在しない。好ましくは、乾燥は、９０℃から１８０℃までの範囲の、より好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で行われる。好ましくは、該乾燥は、１時間から２４時間までの範囲の、より好ましくは６時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われる。前記乾燥は、酸素を含む雰囲気、例えば純粋な酸素、空気もしくはリーンエア中で、または不活性雰囲気、例えば窒素もしくはアルゴン中で、好ましくは酸素を含む雰囲気中で、より好ましくは空気もしくはリーンエア中で行うことができる。前記乾燥は、スタティックオーブン中で、または連続的な乾燥装置中で行うことができる。

【０１１５】

焼成条件に関して特段の制限は存在しない。好ましくは、焼成は、４００℃から７００℃までの範囲の、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の温度で行われる。好

ましくは、該焼成は、１時間から２４時間までの範囲の、より好ましくは６時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われる。前記焼成は、酸素を含む雰囲気、例えば純粋な酸素、空気もしくはリーンエア中で、または不活性雰囲気、例えば窒素もしくはアルゴン中で、好ましくは酸素を含む雰囲気中で、より好ましくは空気もしくはリーンエア中で行うことができる。前記焼成は、スタティックオーブン中で、または連続的な乾燥装置中で行うことができる。

【０１１６】

従って、本発明は、更に、

（ｖｉ）　ステップ（ｖ）から得られたゼオライト材料を、場合により洗浄後に、乾燥および／または焼成するステップであって、前記乾燥が、好ましくは９０℃から１８０℃までの範囲の、好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で、１時間から２４時間までの範囲の、好ましくは６時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われ、かつ前記焼成が、好ましくは４００℃から７００℃までの範囲の、好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の温度で、１時間から２４時間までの範囲の、好ましくは６時間から１２時間までの範囲の時間にわたり行われるステップ

を含む、前記方法に関する。

【０１１７】

スズ含有のゼオライト材料自体

本発明によれば、ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライトであって、先行技術において知られるＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライトと比較してより高いスズ含量を有しうるとともに、それを触媒活性材料として、好ましくは酸化反応もしくは異性体化反応において、特にα－ピネンオキシドからカンフォレンアルデヒドへとの異性体化のために使用した場合に好ましい特性を示すゼオライトが製造される。

【０１１８】

従ってまた、本発明は、前記方法によって、好ましくはステップ（ｉ）から（ｉｉｉ）を含む方法によって、より好ましくはステップ（ｉ）から（ｉｖ）を含む方法によって、より好ましくはステップ（ｉ）から（ｖ）を含む方法によって、より好ましくはステップ（ｉ）から（ｖ）を含む方法によって得ることができる、または得られるＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料に関する。

【０１１９】

特に、本発明は、X_2O_3およびYO_2［式中、Ｙは、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｇｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される四価の元素であり、Ｙは、好ましくはＳｉであり、Ｘは、Ａｌ、Ｂ、Ｉｎ、Ｇａ、Ｆｅおよびそれらの２種以上の組み合わせからなる群から選択される三価の元素であり、Ｘは、好ましくはＢである］を含むＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料であって、前記骨格構造は、追加的にスズを含み、ここで該ゼオライト材料の骨格構造において、X_2O_3：YO_2、好ましくはB_2O_3：SiO_2のモル比は、大きくても０．０１：１であり、好ましくは０．００１：１から０．０１：１までの範囲であり、より好ましくは０．００１：１から０．００３：１までの範囲であり、その際、前記ゼオライト材料の骨格構造の少なくとも９５質量％、好ましくは少なくとも９８質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％は、Ｘ、Ｙ、Ｏおよびスズからなり、好ましくはＢ、Ｓｉ、Ｏおよびスズからなり、かつ前記スズ含有のゼオライト材料は、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、少なくとも１０質量％のスズ含量を有する、前記スズ含有のゼオライト材料に関する。

【０１２０】

本発明は、また、前記のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料であって、該スズ含有のゼオライト材料の全質量に対して、１０質量％から２０質量％までの、より好ましくは１０．５質量％から１９質量％までの、より好ましくは１１質量％から１８質量％までの、より好ましくは１１．５質量％から１７質量％までの、より好ましくは１２質量％から１６質量％までの範囲のスズ含量を有するゼオライト材料に関する。

【０１２１】

また、本発明は、前記の方法によって、好ましくはステップ（ｉ）から（ｉｉｉ）を含む方法によって、より好ましくはステップ（ｉ）から（ｉｖ）を含む方法によって、より好ましくはステップ（ｉ）から（ｖ）を含む方法によって、より好ましくはステップ（ｉ）から（ｖｉ）を含む方法によって得ることができる、または得られる、本発明の前記のスズ含有のゼオライト材料に関する。

【０１２２】

更に、本発明は、前記のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の、酸化反応における、好ましくはバイヤー・ビリガー型の酸化反応における、より好ましくは環状ケトンのバイヤー・ビリガー酸化のための触媒活性材料としての、または異性体化反応における、好ましくはα－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化における触媒活性材料としての使用に関する。

【０１２３】

更にまた、本発明は、前記のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料が、触媒活性材料として使用される、酸化方法、好ましくはバイヤー・ビリガー型の酸化反応、より好ましくは環状ケトンのバイヤー・ビリガー酸化、または異性体化反応、好ましくはα－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化に関する。

【０１２４】

更なるプロセスステップ

一般的に、ゼオライト粉末として、またはゼオライト噴霧乾燥粉末として、そのままで、更なる改変を一切加えずに存在する本発明によるゼオライト材料を、例えば触媒として、触媒担体として、モレキュラーシーブとして、吸着剤として、充填剤として、または同等物として使用することが可能である。

【０１２５】

本発明のゼオライト材料を基礎として、該ゼオライト材料を含有する成形物を製造することも考えられる。そのような方法において、該ゼオライト材料は、場合により更なる改変後に、適宜成形され、場合により後処理される。従ってまた、本発明は、更に

（ｖｉｉ）　ステップ（ｉｉｉ）または（ｉｖ）または（ｖ）または（ｖｉ）から、好ましくは（ｉｉｉ）または（ｖｉ）から得られたＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を成形して、成形物を得るステップ

を含む、前記方法に関する。

【０１２６】

ステップ（ｖｉｉ）における成形のためには、前記ゼオライト材料を、少なくとも１種のバインダーと、および／または少なくとも１種のバインダー前駆体と、かつ場合により少なくとも１種の細孔形成剤および／または少なくとも１種の可塑剤と混合してよい。

【０１２７】

そのようなバインダーの例は、金属酸化物、例えばSiO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2もしくはＭｇＯ、またはクレイ、あるいはこれらの酸化物の２種以上の混合物、またはＳｉ、Ａｌ、Ｔｉ、ＺｒおよびＭｇの少なくとも２種の混合酸化物である。クレイ鉱物および天然産生のまたは合成産生のアルミナ、例えばα－、β、γ－、δ－、η－、κ－、χ－もしくはθ－アルミナおよびそれらの無機もしくは有機金属前駆体化合物、例えばギブサイト、バイヤライト、ベーマイトもしくはシュードベーマイトまたはトリアルコキシアルミネート、例えばアルミニウムトリイソプロピレートが、Al_2O_3型バインダーとして特に好ましい。更なる考えられるバインダーは、極性部と非極性部とを有する両親媒性化合物および黒鉛であってよい。更なるバインダーは、例えばクレイ、例えばモンモリロナイト、カオリン、メタカオリン、ヘクトライト、ベントナイト、ハロイサイト、ディッカイト、ナクライトまたはアナキサイトであってよい。これらのバインダーは、そのままで、または適切な前駆体化合物の形で使用することができ、その前駆体化合物は、噴霧乾燥および／または後続の焼成の間に所望のバインダーを形成するものである。そのようなバインダー前駆体の例は、テトラアルコキシシラン、テトラアルコキシチタネート、テトラアルコキシジルコネートまたは２種以上の異なるテトラアルコキシシランの混合物も

しくは２種以上の異なるテトラアルコキシチタネートの混合物もしくは２種以上の異なるテトラアルコキシジルコネート、または少なくとも１種のテトラアルコキシシランおよび少なくとも１種のテトラアルコキシチタネートの混合物もしくは少なくとも１種のテトラアルコキシシランおよび少なくとも１種のテトラアルコキシジルコネートの混合物もしくは少なくとも１種のテトラアルコキシチタネートおよび少なくとも１種のテトラアルコキシジルコネートの混合物もしくは少なくとも１種のテトラアルコキシシランおよび少なくとも１種のテトラアルコキシチタネートおよび少なくとも１種のテトラアルコキシジルコネートの混合物である。本発明の文脈においては、完全にかもしくは部分的のいずれかにSiO_2を含むバインダー、またはSiO_2が形成されるSiO_2の前駆体であるバインダーが好ましいことがある。この文脈においては、コロイダルシリカと、いわゆる「湿式法」シリカおよびいわゆる「乾式法」シリカの両方を使用することができる。特に好ましくは、このシリカは、アモルファスシリカであり、その際、該シリカ粒子のサイズは、例えば５ｎｍから１００ｎｍまでの範囲であり、かつ該シリカ粒子の表面積は、５０m^2／ｇから５００m^2／ｇの範囲である。コロイダルシリカ、好ましくはアルカリ性溶液および／またはアンモニア性溶液としての、より好ましくはアンモニア性溶液としてのコロイダルシリカは、とりわけ例えばＬｕｄｏｘ（登録商標）、Ｓｙｔｏｎ（登録商標）、Ｎａｌｃｏ（登録商標）またはＳｎｏｗｔｅｘ（登録商標）として市販されている。「湿式法」シリカは、とりわけ例えばＨｉ－Ｓｉｌ（登録商標）、Ｕｌｔｒａｓｉｌ（登録商標）、Ｖｕｌｃａｓｉｌ（登録商標）、Ｓａｎｔｏｃｅｌ（登録商標）、Ｖａｌｒｏｎ－Ｅｓｔｅｒｓｉｌ（登録商標）、Ｔｏｋｕｓｉｌ（登録商標）またはＮｉｐｓｉｌ（登録商標）として市販されている。「乾式法」シリカは、とりわけ例えばＡｅｒｏｓｉｌ（登録商標）、Ｒｅｏｌｏｓｉｌ（登録商標）、Ｃａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ（登録商標）、Ｆｒａｎｓｉｌ（登録商標）またはＡｒｃＳｉｌｉｃａ（登録商標）として市販されている。とりわけ、コロイダルシリカのアンモニア性溶液が本発明において好ましい。

【０１２８】

細孔形成剤は、これらに制限されないが、ポリマー、例えば高分子ビニル化合物、例えばポリアルキレンオキシド、例えばポリエチレンオキシド、ポリスチレンポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリアミドおよびポリエステル、炭水化物、例えばセルロースまたはセルロース誘導体、例えばメチルセルロースまたは糖類もしくは天然繊維を含む。更に適した細孔形成剤は、例えばパルプまたは黒鉛であってよい。達成すべき細孔特性に関して望まれるのであれば、２種以上の細孔形成剤の混合物を使用してもよい。本発明による方法の特に好ましい実施形態においては、前記細孔形成剤は、ステップ（ｉｘ）および／または（ｘｉ）による焼成によって除去される。

【０１２９】

前記スズ含有ゼオライト材料の、成形物の製造のために使用されるバインダーの量に対する比率については、一般的に自由に選択することができる。一般的に、前記スズ含有のゼオライト材料の、前記バインターに対する質量比は、２０：１から１：２０までの範囲であり、好ましくは１０：１から１：１０までの範囲であり、より好ましくは１：１から１：１０までの範囲である。

【０１３０】

前記スズ含有のゼオライト材料を基礎とする成形物の製造のために、成形可能な混合物の改善された加工可能性を与えるのに、少なくとも１種のペースト化剤を使用することができる。考えられるペースト化剤は、なかでも、有機の、特に親水性のポリマー、例えば炭水化物、例えばセルロース、セルロース誘導体、例えばメチルセルロースおよびデンプン、例えばバレイショデンプン、壁紙用プラスター、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリイソブテンまたはポリテトラヒドロフランである。水、アルコールもしくはグリコールまたはそれらの混合物、例えば水とアルコールとの混合物、または水とグリコールとの混合物、例えば水とメタノールとの混合物、または水とエタノールとの混合物、または水とプロパノールとの混合物、または水とプロピレングリコールとの混合物をペースト化剤として使用することを挙げること

ができる。好ましくは、炭水化物、例えばセルロース、セルロース誘導体、水およびこれらの化合物の２種以上の混合物、例えば水およびセルロースまたは水およびセルロース誘導体の混合物がペースト化剤として使用される。本発明による方法の特に好ましい一実施形態においては、前記少なくとも１種のペースト化剤は、以下に更に記載されるように、乾燥および／または焼成によって除去される。

【０１３１】

前記スズ含有ゼオライト材料の、成形物の製造のために使用されるペースト化剤の量に対する比率については、一般的に自由に選択することができる。一般的に、前記スズ含有のゼオライト材料の、前記バインターに対する質量比は、２０：１から１：５０までの範囲であり、好ましくは１０：１から１：４０までの範囲であり、より好ましくは１：１から１：３０までの範囲である。

【０１３２】

本発明の成形物は、ステップ（ｖｉｉ）においてあらゆる考えられる形状、例えばストランド形状、例えば矩形断面、三角形断面、六角形断面、正方形断面、楕円形断面もしくは円形断面を有するストランド形状、星形形状、タブレット形状、球形状、中空円筒形状等で成形することができる。具体的な形状に応じて、ステップ（ｖｉｉ）による成形法は選択されることとなる。本発明の好ましい一実施形態によれば、ストランド形状が製造される場合に、ステップ（ｖｉｉ）による成形は、好ましくは押出を含む。適切な押出装置は、例えば「Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ　Ｅｎｚｙｋｌｏｐａｅｄｉｅ　ｄｅｒ　Ｔｅｃｈｎｉｓｃｈｅｎ　Ｃｈｅｍｉｅ」，第４版，第２巻，第２９５頁以降，１９７２に記載されている。押出機の使用に加えて、該成形物の製造のために押出プレス機を使用することもできる。必要に応じて、前記押出機は、適宜、押出プロセスの間に冷却することができる。１バッチ当たりの電力消費が、１Ａから１０Ａまでの範囲であり、好ましくは１．５Ａから６Ａまでの範囲であり、より好ましくは２Ａから４Ａまでの範囲である押出プロセスが考えられる。押出ダイヘッドを通じて押出機を出て行くストランドは、適切なワイヤによって、または断続的な気流を介して機械的に切断することができる。

【０１３３】

ステップ（ｖｉｉ）から得られた成形物は、場合により乾燥および／または焼成される。乾燥条件および焼成条件に関して特段の制限は存在しない。前記乾燥は、好ましくは、一般的に７５℃から２００℃までの範囲の、より好ましくは９０℃から１７０℃までの範囲の、より好ましくは１００℃から１５０℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは６時間から２４時間までの範囲の、より好ましくは１０時間から２０時間までの範囲の時間にわたり行われる。前記乾燥は、任意の適切なガス雰囲気下で行うことができ、その際、窒素、空気および／またはリーンエアが好ましい。

【０１３４】

前記焼成は、好ましくは、一般的に４００℃から６５０℃までの範囲の、より好ましくは４５０℃から６００℃までの範囲の、より好ましくは４７５℃から５５０℃までの範囲の温度で、かつ好ましくは０．２５時間から６時間までの範囲の、より好ましくは０．５時間から２時間までの範囲の時間にわたり行われる。前記焼成は、任意の適切なガス雰囲気下で行うことができ、その際、空気および／またはリーンエアが好ましい。

【０１３５】

更に、前記スズ含有のゼオライト材料を含む成形物を、５．５から８までの範囲のｐＨを有する水性系での処理にかけることが考えられる。

【０１３６】

好ましくは、前記成形物は、その水性系により、８０℃から２２０℃までの範囲の、好ましくは９０℃から２１０℃までの範囲の、より好ましくは１００℃から２００℃までの範囲の温度で処理される。更に、前記水性系による処理は、好ましくは１時間から２０時間までの範囲の、より好ましくは４時間から１５時間までの範囲の、より好ましくは６時間から１０時間までの範囲の時間にわたり行われる。好ましくは、前記水性系の少なくとも９５質量％、より好ましくは少なくとも９９質量％、より好ましくは少なくとも９９．

９質量％は、水からなる。より好ましくは、前記水性系は水である。

【０１３７】

好ましくは、前記水性系による処理は、閉鎖系において自圧下で、かつ撹拌しながら、または撹拌せずに行われる。本発明のもう一つの実施形態によれば、前記水性系による処理は、開放系において、好ましくは還流下で、かつ撹拌しながら、または撹拌せずに行われる。

【０１３８】

前記成形物を水性系で処理した後に、該成形物を、好ましくは適宜、懸濁液から分離する。該成形物の懸濁液からのあらゆる分離法が考えられる。これらの方法は、例えば濾過および遠心分離法を含む。これらの方法の２種以上の組み合わせを適用することができる。本発明によれば、前記成形物は、好ましくは前記水性系から濾過によって分離され、こうして得られた成形物は、好ましくは、５０℃までの範囲の、好ましくは１５℃から３５℃までの範囲の、より好ましくは２０℃から３０℃までの範囲の温度で、洗浄に、好ましくは水による洗浄にかけられる。

【０１３９】

前記水性系による処理の後に、該成形物は、好ましくは乾燥および／または焼成にかけられ、その際、前記乾燥は、好ましくは１００℃から１８０℃までの範囲の、好ましくは１３０℃から１５０℃までの範囲の温度で、１０時間から７０時間までの範囲の、好ましくは１５時間から２５時間までの範囲の時間にわたり行われ、かつ前記焼成は、好ましくは５５０℃から７００℃までの範囲の、好ましくは６００℃から６８０℃までの範囲の温度で、１時間から１０時間までの範囲の、好ましくは２時間から５時間までの範囲の時間にわたり行われる。

【０１４０】

一般的に、本発明は、更に、本発明による方法によって得ることができる、または得られる、場合により成形物中に含まれるゼオライト材料に関する。

【０１４１】

更に、本発明は、本発明のゼオライト材料または本発明の方法によって得ることができる、もしくは得られるゼオライト材料を含む成形物であって、場合により追加的にバインダーを含む成形物に関する。

【０１４２】

従ってまた、本発明は、更に、

（ｖｉｉ）　ステップ（ｖ）または（ｖｉ）から、好ましくは（ｖｉ）から得られたＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を成形することで、成形物を得るステップ、

（ｖｉｉｉ）　ステップ（ｖｉｉ）から得られた成形物を乾燥および／または焼成するステップ、

（ｉｘ）　場合により、ステップ（ｖｉｉ）または（ｖｉｉｉ）から、好ましくはステップ（ｖｉｉｉ）から得られた成形物を水処理にかけるステップであって、前記水処理が、該成形物を液体の水でオートクレーブ中で自圧下（自生圧力下又は自発生圧力下ともいう）に１００℃から２００℃までの範囲の温度で処理することを含むステップ、

（ｘ）　場合により、ステップ（ｉｘ）から得られた水処理された成形物を乾燥および／または焼成するステップ、

を含む、前記方法に関する。

【０１４３】

従ってまた、本発明は、成形物中に含まれる前記のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料であって、好ましくは追加的にバインダー、好ましくはシリカバインダーを含むゼオライト材料に関する。更にまた、本発明は、前記のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を含む成形物であって、場合により少なくとも１種のバインダー、好ましくはシリカバインダーを含む成形物に関する。更にまた、本発明は、前記成形体の、触媒としての、好ましくは酸化反応における、好ましくはバイヤー・ビリガ

ー型の酸化反応における、より好ましくは環状ケトンのバイヤー・ビリガー酸化のための触媒としての、または異性体化反応における、好ましくはα－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化のための触媒としての使用に関する。また、本発明は、前記のＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料を含む前記の成形物が触媒として使用される、酸化方法、好ましくはバイヤー・ビリガー型の酸化反応、より好ましくは環状ケトンのバイヤー・ビリガー酸化、または異性体化反応、好ましくはα－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化に関する。

【０１４４】

本発明を、更に、以下の実施例および比較例によって説明する。

【実施例】

【０１４５】

実施例

参考例１：結晶化度の測定

本発明によるゼオライト材料の結晶化度は、ＸＲＤ分析によって測定した。データは、Ｃｕ－Ｘ線源とエネルギー分散型点検出器を備えた標準的なブラッグ－ブレンターノ型の回折計を使用して収集した。２°から７０°までの角度範囲（２シータ）は０．０２°のステップサイズで走査し、その一方で、可変発散スリットは、照射されたサンプルの長さが一定の２０ｍｍとなるように調節される。次いで、それらのデータをＴＯＰＡＳ　Ｖ４ソフトウェアを使用して解析する。その際、複数の先鋭な回折ピークが、以下の出発パラメータ：空間群Ｐ６／ｍｍｍにおいてａ＝１４．４オングストロームおよびｃ＝２５．２オングストロームを有する単位格子を含むＰａｗｌｅｙフィッティングを使用してモデル化される。これらを抽出することでデータをフィッティングする。独立したピークを、以下の位置８．４°、２２．４°、２８．２°および４３°に挿入する。線形のバックグラウンドがモデル化される。これらは、非晶質分を記述するために使用される。晶質分は、非晶質分に対応付けられた強度に対する晶質シグナルの強度として記述する。

【０１４６】

参考例２：空の四面体サイトを有し、ＭＷＷ型の骨格構造を有するゼオライト材料の製造

２．１　ＭＷＷ型の骨格構造を有するホウ素含有のゼオライト材料（Ｂ－ＭＷＷ）の製造

４８０ｋｇの脱イオン水を容器中に準備した。７０ｒｐｍ（１分間あたりの回転数）で撹拌しながら、１６６ｋｇのホウ酸を室温で水中に懸濁した。該懸濁液を、室温で更に3時間にわたり撹拌した。引き続き、２７８ｋｇのピペリジンを添加し、そして該混合物を更に1時間にわたり撹拌した。得られた溶液に、４００ｋｇのＬｕｄｏｘ（登録商標）ＡＳ－４０を添加し、そして得られた混合物を室温で更に1時間にわたり７０ｒｐｍで撹拌した。最終的に得られた混合物を、結晶化容器へと移し、１７０℃で5時間にわたり自圧下で撹拌（５０ｒｐｍ）しながら加熱した。１７０℃の温度を実質的に一定に１２０時間にわたり維持した。この１２０時間の間に、該混合物は５０ｒｐｍで撹拌した。引き続き、該混合物を５０℃～６０℃の温度に冷却した。Ｂ－ＭＷＷ前駆体を含有する水性懸濁液は、ｐＨ検知電極での測定により測定された１１．３のｐＨを有するものであった。前記懸濁液から、Ｂ－ＭＷＷ前駆体を濾過によって分離した。次いで濾過ケークを脱イオン水で室温において、洗浄水が５００μＳ／ｃｍ未満の導電性となるまで洗浄した。こうして得られた濾過ケークを、懸濁液の全質量に対して１５質量％の固体含量を有するその水性懸濁液を製造した後に、噴霧塔において以下の噴霧乾燥条件で噴霧乾燥にかけた：

乾燥ガス、ノズルガス：　工業用窒素

乾燥ガスの温度：

－　噴霧塔の温度（入口）：　２３５℃

－　噴霧塔の温度（出口）：　１４０℃

ノズル：

－　上部コンポーネントノズル：　供給業者Ｇｅｒｉｇ：サイズ０

－　ノズルガス温度：　室温
－　ノズルガス圧力：　１ｂａｒ
作動モード：　窒素直接式（ｎｉｔｒｏｇｅｎ　ｓｔｒａｉｇｈｔ）
使用装置：　１つのノズルを備えた噴霧塔
構成：　噴霧塔－フィルター－スクラバ
ガス流量：　１５００ｋｇ／ｈ
フィルタ材料：　Ｎｏｍｅｘ（登録商標）ニードルフェルト２０m^2
フレキシブルチューブポンプを介して計量供給：　ＳＰ　ＶＦ　１５（供給業者：Ｖｅｒｄｅｒ）。

【０１４７】
前記噴霧塔は、長さ２６５０ｍｍ、直径１２００ｍｍを有する垂直に配置された底部が円錐状に狭まった円筒体から構成されるものであった。円錐の長さは６００ｍｍであった。該円筒体の頂部には、複数の霧化手段（２成分ノズル）が配置されていた。噴霧乾燥された材料を、該噴霧塔の下流にあるフィルタで乾燥ガスから分離し、該乾燥ガスを次いでスクラバに通過させた。その懸濁液をノズルの内側開口部に通し、そしてノズルガスは、前記開口部を取り囲む環状の間隙に通過させた。

【０１４８】
噴霧乾燥された材料を次いで、６５０℃で回転炉において向流（０．８ｋｇ／ｈ～１ｋｇ／ｈ）で焼成にかけた。焼成されたＢ－ＭＷＷ材料は、１．４質量％のＢ含量、４３質量％のＳｉ含量、および０．１質量％未満のＴＯＣ（総有機炭素）を有していた。ＸＲＤにより測定された前記材料の結晶化度は、８８％であり、かつＤＩＮ６６１３１に準じて測定されたＢＥＴ比表面積は、４６８m^2／ｇであった。

【０１４９】
２．２　脱ホウ素化　－　空の四面体サイトの形成
脱イオン水１５９０ｋｇおよび前記２．１により得られた焼成された材料１０６ｋｇを、１００℃で７０ｒｐｍでの撹拌下に１０時間にわたり還流させた。得られた脱ホウ素化されたゼオライト材料を、濾過により懸濁液から分離し、そして１５０ｌの脱イオン水で４回、室温において洗浄した。濾過後に、濾過ケークを１２０℃で１６時間にわたり乾燥させた。

【０１５０】
ＭＷＷ型の骨格構造を有する乾燥されたゼオライト材料は、０．０４質量％のＢ含量、４２質量％のＳｉ含量、ＸＲＤにより測定された８２％の結晶化度、および４６２m^2／ｇのＢＥＴ比表面積を有していた。

【０１５１】
実施例１：ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造
参考例２により得られた脱ホウ素化されたゼオライト材料３０ｇを、ミキサー（ミル型のＭｉｃｒｏｔｏｎ　ＭＢ５５０）中で８．９ｇのＳｎ（ＯＡｃ）$_2$（酢酸スズ（ＩＩ）、ＣＡＳ番号：６３８－３９－１、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）と一緒に添加した。それらの２種の成分を１５分間にわたり１４０００ｒｐｍ（１分間あたりの回転数）の撹拌速度で一緒に粉砕した。その後に、こうして得られた粉末１０．８ｇを磁器製の入れ物へと移し、スタティックオーブン中で５時間にわたり５５０℃で２Ｋ／分の加熱速度で焼成した。焼成された粉末は、以下の元素組成：Ｓｎ　１２．０質量％、Ｓｉ　３５．５質量％、およびＴＯＣ０．１質量％未満を有していた。ＤＩＮ６６１３１に準じて測定されたＢＥＴ比表面積は３８３m^2／ｇであり、ＸＲＤにより測定された結晶化度は７５％であった。

【０１５２】
硝酸（３０質量％）３３０ｇおよび焼成されたゼオライト材料１１ｇを、撹拌しながら０．５ｌのガラス製丸底フラスコ中に添加した。容器中の混合物を１００℃に加熱し、この温度で自圧下に撹拌（２００ｒｐｍ）しながら２０時間にわたり保持した。こうして得られた混合物を次いで、１時間にわたり５０℃未満の温度に冷却した。

【０１５３】
冷却された混合物を濾過にかけ、その濾過ケークを脱イオン水で、ｐＨ７に達するまで洗浄した。その濾過ケークを１２０℃で１０時間にわたり乾燥させ、５５０℃で１０時間にわたり焼成した（加熱勾配２Ｋ／分）。Ｓｎ含量１２．６質量％、Ｓｉ含量３６．５質量％、およびＴＯＣ０．１質量％未満を有するゼオライト材料が得られた。ＤＩＮ６６１３１に準じて測定されたＢＥＴ比表面積は３８５m^2／ｇであり、結晶化度は８０％であった。

【０１５４】
実施例２：ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造
参考例２により得られた脱ホウ素化されたゼオライト材料３０ｇを、ミキサー（ミル型のＭｉｃｒｏｔｏｎ　ＭＢ５５０）中で８．９ｇのＳｎ（ＯＡｃ）$_2$（酢酸スズ（ＩＩ）、ＣＡＳ番号：６３８－３９－１、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）と一緒に添加した。それらの２種の成分を１５分間にわたり１４０００ｒｐｍ（１分間あたりの回転数）の撹拌速度で一緒に粉砕した。その後に、こうして得られた粉末１０．８ｇを磁器製の入れ物へと移し、１２０℃で１０時間にわたり乾燥させた。

【０１５５】
硝酸（３０質量％）２８５ｇおよび乾燥されたゼオライト材料９．５ｇを、撹拌しながら０．５ｌのガラス製丸底フラスコ中に添加した。容器中の混合物を１００℃に加熱し、この温度で自圧下に撹拌（２００ｒｐｍ）しながら２０時間にわたり保持した。こうして得られた混合物を次いで、１時間にわたり５０℃未満の温度に冷却した。

【０１５６】
冷却された混合物を濾過にかけ、その濾過ケークを脱イオン水で、ｐＨ７に達するまで洗浄した。その濾過ケークを１２０℃で１０時間にわたり乾燥させ、５５０℃で１０時間にわたり焼成した（加熱勾配２Ｋ／分）。Ｓｎ含量１２．８質量％、Ｓｉ含量３７質量％、およびＴＯＣ０．１質量％未満を有するゼオライト材料が得られた。ＤＩＮ６６１３１に準じて測定されたＢＥＴ比表面積は３９１m^2／ｇであり、ＸＲＤにより測定された結晶化度は８７％であった。

【０１５７】
実施例３：ＭＷＷ型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造
参考例２により得られた脱ホウ素化されたゼオライト材料１２０ｇを、ミキサー（ミル型のＭｉｃｒｏｔｏｎ　ＭＢ５５０）中で３４ｇのＳｎ（ＯＡｃ）$_2$（酢酸スズ（ＩＩ）、ＣＡＳ番号：６３８－３９－１、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）と一緒に添加した。それらの２種の成分を１５分間にわたり１４０００ｒｐｍ（１分間あたりの回転数）の撹拌速度で一緒に粉砕した。その後に、こうして得られた粉末２８ｇを磁器製の入れ物へと移し、スタティックオーブン中で３時間にわたり５００℃で２Ｋ／分の加熱速度で焼成した。焼成された粉末は、以下の元素組成：Ｓｎ　１１．５質量％、Ｓｉ　３５質量％、およびＴＯＣ０．１質量％未満を有していた。ＤＩＮ６６１３１に準じて測定されたＢＥＴ比表面積は３９２m^2／ｇであり、ＸＲＤにより測定された結晶化度は７９％であった。該ゼオライト材料のＸＲＤスペクトルは、図１に示されている。

【０１５８】
硝酸（３０質量％）１８００ｇおよび焼成されたゼオライト材料６０ｇを、撹拌しながら２．０ｌのガラス製丸底フラスコ中に添加した。容器中の混合物を１００℃に加熱し、この温度で自圧下に撹拌（２００ｒｐｍ）しながら２０時間にわたり保持した。こうして得られた混合物を次いで、１時間にわたり５０℃未満の温度に冷却した。

【０１５９】
冷却された混合物を濾過にかけ、その濾過ケークを脱イオン水で、ｐＨ７に達するまで洗浄した。その濾過ケークを１２０℃で１０時間にわたり乾燥させ、５５０℃で５時間にわたり焼成した（加熱勾配２Ｋ／分）。Ｓｎ含量１２．３質量％、Ｓｉ含量３７質量％、およびＴＯＣ０．１質量％未満を有する材料が得られた。ＤＩＮ６６１３１に準じて測定されたＢＥＴ比表面積は４００m^2／ｇであり、ＸＲＤにより測定された結晶化度は８４

%であった。該ゼオライト材料のＸＲＤスペクトルは、図２に示されている。

【０１６０】

比較例１：水熱合成によるMWW型の骨格構造を有するスズ含有のゼオライト材料の製造

１．１　MWW型の骨格構造を有するホウ素含有のゼオライト材料の製造

４８０ｋｇの脱イオン水を容器中に準備した。７０ｒｐｍ（１分間あたりの回転数）で撹拌しながら、１６６ｋｇのホウ酸を室温で水中に懸濁した。該懸濁液を、室温で更に３時間にわたり撹拌した。引き続き、２７８ｋｇのピペリジンを添加し、そして該混合物を更に１時間にわたり撹拌した。得られた溶液に、４００ｋｇのＬｕｄｏｘ（登録商標）ＡＳ－４０を添加し、そして得られた混合物を室温で更に１時間にわたり７０ｒｐｍで撹拌した。最終的に得られた混合物を、結晶化容器へと移し、１７０℃で５時間にわたり自圧下で撹拌（５０ｒｐｍ）しながら加熱した。１７０℃の温度を実質的に一定に１２０時間にわたり維持した。この１２０時間の間に、該混合物は５０ｒｐｍで撹拌した。引き続き、該混合物を５０℃～６０℃の温度に冷却した。Ｂ－MWW前駆体を含有する水性懸濁液は、ｐＨ検知電極での測定により測定された１１．３のｐＨを有するものであった。前記懸濁液から、Ｂ－MWW前駆体を濾過によって分離した。次いで濾過ケークを脱イオン水で室温において、洗浄水が７００μＳ／ｃｍ未満の導電性となるまで洗浄した。こうして得られた濾過ケークを、懸濁液の全質量に対して１５質量％の固体含量を有するその水性懸濁液を製造した後に、噴霧塔において以下の噴霧乾燥条件で噴霧乾燥にかけた：

乾燥ガス、ノズルガス：　工業用窒素

乾燥ガスの温度：

－　噴霧塔の温度（入口）：　２３５℃

－　噴霧塔の温度（出口）：　１４０℃

ノズル：

－　上部コンポーネントノズル：　供給業者Ｇｅｒｉｇ：サイズ０

－　ノズルガス温度：　室温

－　ノズルガス圧力：　１ｂａｒ

作動モード：　窒素直接式

使用装置：　１つのノズルを備えた噴霧塔

構成：　噴霧塔－フィルター－スクラバ

ガス流量：　１５００ｋｇ／ｈ

フィルタ材料：　Ｎｏｍｅｘ（登録商標）ニードルフェルト２０m^2

フレキシブルチューブポンプを介して計量供給：　ＳＰ　ＶＦ　１５（供給業者：Ｖｅｒｄｅｒ）。

【０１６１】

前記噴霧塔は、長さ２６５０ｍｍ、直径１２００ｍｍを有する垂直に配置された底部が円錐状に狭まった円筒体から構成されるものであった。円錐の長さは６００ｍｍであった。該円筒体の頂部には、複数の霧化手段（２成分ノズル）が配置されていた。噴霧乾燥された材料を、該噴霧塔の下流にあるフィルタで乾燥ガスから分離し、該乾燥ガスを次いでスクラバに通過させた。その懸濁液をノズルの内側開口部に通し、そしてノズルガスは、前記開口部を取り囲む環状の間隙に通過させた。

【０１６２】

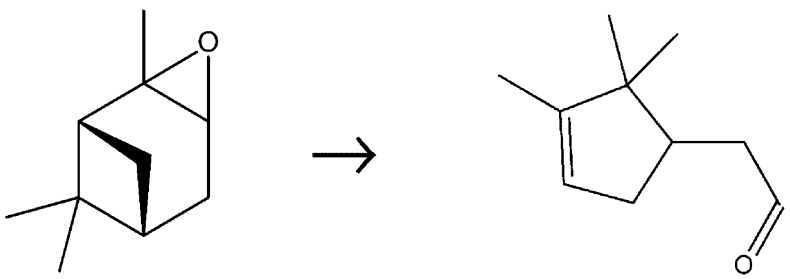
噴霧乾燥された材料を次いで、６００℃で１０時間にわたり焼成にかけた。焼成された材料は、B_2O_3：SiO_2のモル比０．０６：１を有していた。

【０１６３】

１．２　脱ホウ素化　－　空の四面体サイトの形成

脱イオン水９ｋｇおよび例１の（ｉ）により得られた焼成されたゼオライト６００ｇを、１００℃で２５０ｒｐｍでの撹拌下に１０時間にわたり還流させた。得られた脱ホウ素化されたゼオライト材料を、濾過により懸濁液から分離し、そして４ｌの脱イオン水で室温において洗浄した。濾過後に、濾過ケークを１２０℃で１６時間にわたり乾燥させた。

【０１６４】
前記ＭＷＷ型の骨格構造を有する乾燥されたゼオライト材料は、０．００２０：１のB_2O_3：SiO_2のモル比を有していた。
【０１６５】
１．３　水熱処理を介したＳｎの導入
７７６．２５ｇの脱イオン水をガラスビーカー中に準備し、３７５ｇのピペリジンを撹拌しながら添加した。この懸濁液に、２．９ｇの酢酸スズ（ＩＩ）を添加し、その懸濁液を更に１０分間にわたり撹拌した。前記２．２により得られた脱ホウ素化されたゼオライト材料１７２．４ｇを、その混合物に添加し、そして得られた混合物を室温で２０分間（２００ｒｐｍ）にわたり撹拌した。次いで得られた懸濁液をオートクレーブ中に充填した。該混合物を、１７０℃の温度で撹拌（１００ｒｐｍ）しながら４８時間にわたり処理した。その後に、オートクレーブを室温にまで冷やし、そして得られたゼオライト材料を室温での濾過により懸濁液から分離し、そして脱イオン水で、洗浄水が２００μＳ／ｃｍ未満の導電性となるまで洗浄した。濾過後に、濾過ケークを１２０℃で１６時間にわたり乾燥させた。
【０１６６】
乾燥されたゼオライト材料は、３９質量％のＳｉ含量と１．０質量％のＳｎ含量を有していた。
【０１６７】
１．４　酸処理
前記２．３により得られたゼオライト５０ｇを、丸底フラスコ中に準備し、０から１までの範囲のｐＨを有する３０質量％のHNO_3水溶液１５００ｇを添加した。該混合物を１００℃の温度で２０時間の時間にわたり撹拌した（２００ｒｐｍ）。該懸濁液を濾過し、そして濾過ケークを脱イオン水で室温において、洗浄水が約７のｐＨを有するまで洗浄した。得られたゼオライト材料を、１２０℃で１６時間にわたり乾燥させ、そして５５０℃へと加熱（２Ｋ／分）し、引き続き５５０℃で１０時間にわたり加熱することによって焼成した。
【０１６８】
乾燥および焼成されたゼオライト材料は、４７質量％のＳｉ含量と１．１質量％のＳｎ含量を有し、ＸＲＤにより測定された２６．４オングストロームのｃパラメータを有していた。更に、該ゼオライト材料は、ＤＩＮ６６１３１に準じて測定された４５６m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有していた。
【０１６９】
実施例４：実施例２および比較例１によるスズ含有のゼオライト材料の使用
α－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化
実施例２および比較例１により製造されたゼオライト粉末を、α－ピネンオキシドのカンフォレンアルデヒドへの異性体化反応において触媒として使用した：
【化１】



【０１７０】
異性体化反応は、回分反応として、０．４８ｇのα－ピネンオキシドおよび０．０２ｇのそれぞれのスズ含有のゼオライト材料を一緒に５ｍｌの１，４－ジオキサン中に入れる

ことで実施した。次いでこの混合物を７５℃で３時間にわたり撹拌した。次いで、該触媒を濾過によって分離した。濾液を、校正したＧＣ／ＭＳ（内部標準としてビフェニル）およびＮＭＲを用いて分析した。分析データは以下の通りである：

【化２】

^{1}H-NMR: 0.8 (s, 3 H); 1.01 (s, 3 H); 1.63 (s, 3 H); 1.90 *(m,* 1 H); 2.3 *(m,* 1 H); 2.4 *(m,* 2 H); 2.53 *(m,* 1 H); 5.24 (s, 1 H); 9.8 *(2 , J* = 2, 1 H).

^{13}C-NMR: 12.5 (q) 20.2 (q), 25.6 (q) 35.6 (t), 44.3 (d), 45.1 (t), 46.9 (s), 121.7 (d), 147.8 (s), 202.1 (d).

MS: 152 (2, *M^{+}),* 137 (3), 119 (5), 108 (100), 105 (10), 93 (62), 67 (27), 41 (20).

【０１７１】

実験の結果を、以下の第１表に示す。

【０１７２】

【表１】

第１表

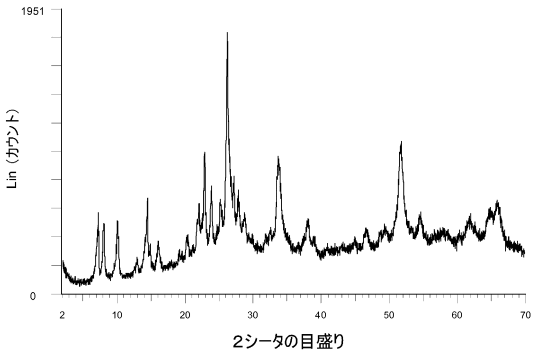
実施例４の結果

以下の例の触媒	α - ピネンオキシドの転化率 / %	α - ピネンオキシドに対するカンフォレンアルデヒドについての選択性 / %
実施例２	> 99	81
比較例１	88	69

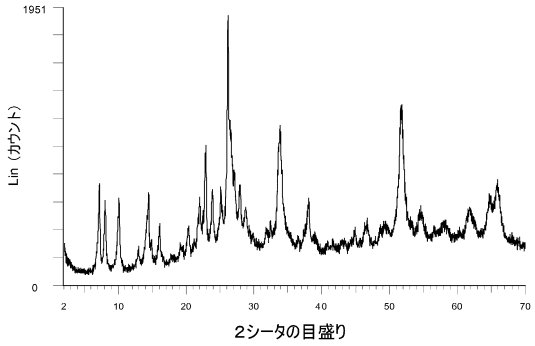
【０１７３】

これらの結果は、本発明による触媒が圧倒的に最良の転化率および選択性の値を示すことを裏付けている。

【図１】


1951
Lin (カウント)
0
2
10
20
30
40
50
60
70
2シータの目盛り

【図２】


1951
Lin (カウント)
0
2
10
20
30
40
50
60
70
2シータの目盛り

フロントページの続き

(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(72)発明者 アンドレイ－ニコラエ パルヴレスク
ドイツ連邦共和国 ルパーツベルク ハウプトシュトラーセ ７４
(72)発明者 ウルリヒ ミュラー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット アム シュテッケン １４アー
(72)発明者 ゲオアク ウール
ドイツ連邦共和国 カイザースラウタン ブラームスシュトラーセ １１
(72)発明者 ホアキン エンリケ テレス
ドイツ連邦共和国 ヴァルトゼー フィリップ－ヒアシュー－シュトラーセ ４
(72)発明者 ニコラ ヴォトラヴェール
ドイツ連邦共和国 マンハイム デー７／２３－２５
(72)発明者 ドミニク リーデル
ドイツ連邦共和国 ランパートハイム リヒャート－ヴェーバー－シュトラーセ ２０

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開２００８－２９０９４２（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５１７０４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－００６８０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１６２８４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ ３９／００ － ３９／５４
Ｂ０１Ｊ ２１／００ － ３８／７４
Ｃ０７Ｃ ４５／５８
Ｃ０７Ｃ ４７／２２５
Ｃ０７Ｂ ６１／００