

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5780683号
(P5780683)

(45) 発行日 平成27年9月16日 (2015. 9. 16)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015. 7. 24)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 39/02 (2006. 01)	CO 1 B 39/02
GO 1 N 11/00 (2006. 01)	GO 1 N 11/00 C

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-537664 (P2013-537664)	(73) 特許権者	503148834
(86) (22) 出願日	平成23年8月2日 (2011. 8. 2)		シェブロン ユー. エス. エー. インコ
(65) 公表番号	特表2014-500215 (P2014-500215A)		ーボレイテッド
(43) 公表日	平成26年1月9日 (2014. 1. 9)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/046211		583、サン・ラモン、ボリンジャー・キ
(87) 国際公開番号	W02012/060911		ャニオン・ロード 6001
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012. 5. 10)	(74) 代理人	110000855
審査請求日	平成26年6月2日 (2014. 6. 2)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	12/940, 785	(72) 発明者	ジーマー、ジェイムズ、エヌ.
(32) 優先日	平成22年11月5日 (2010. 11. 5)		アメリカ合衆国、カリフォルニア、マルテ
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ィネス、カレ ヴェルデ 987
			デイヴィス、トレイシー、エム
			アメリカ合衆国、カリフォルニア、ピノー
			ル、ワイルドローズ サークル 336

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) モレキュラーシーブを合成するのに十分な反応混合物を提供するステップと、
 b) 反応混合物を結晶化条件下で維持するステップと、
 c) 反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータをモニタリングするステップと

d) 少なくとも1つの粘度測定パラメータのモニタリングに基づいて終点を決定するステップと

を含む、モレキュラーシーブを合成するための方法であって、

前記モニタリングするステップが、

(1) 反応混合物からサンプルを定期的に取り出すステップと、各サンプルを所定温度に冷却するステップと、各サンプルの少なくとも粘度測定パラメータを測定するステップとを含むか、又は、

(2) 反応混合物からサンプルを定期的に取り出すステップと、各サンプルを複数の剪断速度に供するステップと、複数の剪断速度のそれぞれに対応する剪断応力を記録して、複数の剪断応力値を提供するステップと、各サンプルに粘度剪断速度インデックスを決定するステップと

を含む、前記の方法。

【請求項 2】

前記反応混合物が、少なくとも8重量%の反応物固形分を含有する、請求項1に記載の

10

20

方法。

【請求項 3】

前記反応混合物が、少なくとも 10 重量%の反応物固形分を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの粘度測定パラメータが、粘度剪断速度インデックス、測定粘度、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記終点が、反応混合物の測定粘度の変化、反応混合物の粘度剪断速度インデックスの変化、及びそれらの組合せに基づいて決定される、請求項 1 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、モレキュラーシーブを合成するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

モレキュラーシーブは、ガス流精製及び炭化水素変換などのプロセスのために、化学工業で使用される重要な種類の材料である。モレキュラーシーブは、相互接続された種々のサイズの細孔を有する多孔質固形分である。モレキュラーシーブは、典型的には、細孔に進入することのできる分子を選択的に吸着し且つそれらの大き過ぎる分子を排除する、一

20

【0003】

孔径、細孔形状、間隙空間 (interstitial spacing) 又はチャネル、組成、結晶形態及び構造は、様々な炭化水素吸着及び変換プロセスでのモレキュラーシーブの使用を決定する、モレキュラーシーブの幾つかの特徴である。

【0004】

合成中、試薬を混合して「ゲル」を形成し、これを所与の期間にわたってある温度で熟成させ、その後、ある時間にわたり反応させて結晶質モレキュラーシーブを得ることができる。これらの材料の合成に使用される従来のプロセスは、段階的な混合、ゲルの熟成、及び生成物の最終的な結晶化のために、反応器又はオートクレーブを用いてもよい。モレ

30

【0005】

結晶化時間を最小限に抑えるために、生成物が必要な収量に達したらすぐに反応を停止させることができるように結晶化度をモニターすることが通常行われる。従来、停止点は、反応混合物のサンプルを取り出し且つその結晶性を乾燥したサンプルの粉末 X 線回折 (XRD) により測定することにより、決定される。これは、時間及び労力に関するその要件が比較的手間のかかるものであり、プロセス変数の満足のいく制御を可能にするのに十分迅速には結果をもたらさないので、結晶化の進行をモニタリングするのに一般に適切ではない。

40

【0006】

典型的には、適切な反応期間を決定するための方法は、特定の結晶サイズなどのその他の性質を実現することよりも寧ろ、生成物の収量を最大限にすることに向けられている。さらに、最大限の生成物収量には、反応期間が終了するずっと前に到達し、それによって時間及び資源が不必要に消費され、場合によっては望ましくない副生成物相が得られる。バッチ式プロセスのばらつきは、バッチ間で一貫していない物理的性質をもたらす可能性もある。合成の終点を決定するための信頼性ある方法が存在しない状態では、反応混合物は、不必要に長い期間にわたり加熱され、それに伴って望ましくない大きな結晶が生成さ

50

れる可能性がある。従来の粉末XRD解析よりも迅速に結晶化に関する情報を提供することができる、バッチ式及び連続式モレキュラーシーブ合成プロセス用の、結晶化の進行をモニタリングするための方法を有することが望ましいと考えられる。

【0007】

合成反応の終点を、実際の終点に先駆けて予測することができるように、モレキュラーシーブ結晶化の進行をモニターすることも望ましいと考えられる。反応終点の早期決定により、モレキュラーシーブ結晶が例えば結晶サイズに関してその最も望ましい時点にあるときに、合成プロセスを停止させることが可能になる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

したがって、反応の終点の早期検出を可能にする、モレキュラーシーブ合成中に結晶化をモニタリングするための方法であって、それによって、所望の特性を有するモレキュラーシーブの一貫した信頼性ある生成を、最小限に抑えられた時間及び最大限のエネルギー効率で可能にする前記方法が、求められている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様では、本発明は、モレキュラーシーブを合成するのに十分な反応混合物を提供するステップと、反応混合物を結晶化条件下で維持するステップと、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータをモニタリングするステップと、及び少なくとも1つの粘度測定パラメータのモニタリングに基づいて終点を決定するステップとを含む、モレキュラーシーブを合成するための方法を対象とする。

20

【0010】

別の態様では、本発明は、モレキュラーシーブ合成プロセス中に、反応混合物からのモレキュラーシーブの結晶化をモニタリングするための方法を対象とし、この方法は、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータをモニタリングするステップと、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点を決定するステップとを含む。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】標準のSSZ-32と小さい結晶のSSZ-32（以後、SSZ-32Xと呼ぶ。）との間のXRDパターンの比較を示す図である。

30

【0012】

【図2】モレキュラーシーブ合成プロセス中の、スラリーサンプルの見掛け粘度及びpHの変化を示す図である。

【0013】

【図3】モレキュラーシーブ合成の2つの異なる段階で、スラリーサンプルの剪断速度に対し、測定粘度で観察された差を実証する図である。

【0014】

【図4】モレキュラーシーブ合成の2つの異なる段階での、スラリーサンプルに関する剪断速度の自然対数に対する剪断応力の自然対数を示す図である。

40

【0015】

【図5】図2に表されるモレキュラーシーブ合成プロセスの、粘度剪断速度インデックス及びpHにおける対応する変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下の用語は、本明細書全体を通して使用されることになり、他に指示されない限りは以下の意味を有することになる。

【0017】

「測定粘度」という用語は、例えばレオメーターなどの機器を使用して記録され、決定され、又は測定されたような、モレキュラーシーブ合成のための反応混合物などの流体の

50

粘度に関する値を指す。所与の時点で反応混合物から取り出されたサンプルの測定粘度は、例えば反応器内での微結晶の凝集及び解凝集の動力学的差、及び反応器から取り出されたサンプルの差に起因して、その時点におけるその場 (i n s i t u) での反応混合物の実際の粘度とは異なる可能性がある。それにも関わらず、反応混合物のサンプルの、測定粘度の経時的な変化は、モレキュラーシーブ合成の終点を決定する際の予測可能な値を有することが、本出願人により見出された。「測定粘度」及び「見掛け粘度」という用語は、本明細書では同義に且つ類義語として使用してもよい。

【0018】

「粘度剪断速度インデックス」という用語は、モレキュラーシーブ合成のための反応スラリーなどの流体の、ニュートン流動特性からの逸脱の尺度を指す。ニュートン流体の挙動からの逸脱の程度は、Herschel-Bulkley流動モデルを想定することによって定量することができ、剪断応力 (σ) と剪断速度 (γ) との関係は：

$$\sigma \propto \gamma^{\eta}$$

によって与えられる。Herschel-Bulkley指数又は粘度剪断速度インデックス (η) は、剪断速度 (s^{-1} ; x軸) データの自然対数に対する剪断応力 (パスカル ; y軸) の自然対数のプロットに直線を当てはめることによって決定することができる。粘度剪断速度インデックスという用語は、本明細書では「速度インデックス」と略してもよい。

【0019】

「終点」という用語は、目標とする生成物が形成され且つ例えば結晶サイズ、物理的性質、触媒活性、及び収量などに関する少なくとも1つの所望の生成物特性又は属性が実現されたときの、反応又はプロセスの段階を指す。所与の生成物及び合成プロセスの場合、終点は、所望の生成物の属性 (単数又は複数) に応じて、例えば生成物の意図される用途 (単数又は複数) に関連して、変化してもよい。

【0020】

「反応時間」という用語は、反応混合物が、指示された又は目標とする反応温度に到達した時点からの経過時間を指し ; 例えば、周囲温度から反応温度までの上昇に8時間を要する反応混合物の場合、8時間の上昇期間の終わりが、反応時間がゼロであることを表す。「反応時間」及び「タイムオンストリーム」という用語は、本明細書では同義に且つ類義語として使用してもよい。

【0021】

本発明によれば、モレキュラーシーブを合成するのに十分な反応混合物を提供するステップと、反応混合物を結晶化条件下で維持するステップと、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータをモニタリングするステップと、少なくとも1つの粘度測定パラメータのモニタリングに基づき終点を決定するステップとを含む、モレキュラーシーブを合成するための方法が提供される。

【0022】

本発明の方法は、様々なモレキュラーシーブを作製するのに使用することができる。非限定的な例には、ゼオライトと、そのゼオタイプであってAtlas of Zeolite Framework Types、Ch. Baerlocher、L. B. McCusker、及びD. H. Olson、第6改訂版、Elsevier、Amsterdam (2007) に記載されるフレームワークタイプ (その物理的混合物及びフレームワーク連晶を含む) を有するものとが含まれる。

【0023】

一般に、モレキュラーシーブは、(1) 4価の元素の少なくとも1種の酸化物の少なくとも1つの供給源 (Y)、(2) 任意選択で、3価の元素の酸化物、5価の元素の酸化物、及びそれらの混合物からなる群から選択された1種又は複数の酸化物の1つ又は複数の供給源 (W)、(3) 水酸化物イオン、そして(4) 構造指向剤 (SDA) を含む反応混合物を、結晶化条件下で接触させることによって調製されてもよい。

【0024】

本発明の方法を使用して合成されるモレキュラーシーブは、典型的には、1種又は複数の4価のフレームワーク元素（Y）と、任意選択で、3価の元素、5価の元素、又はそれらの混合物（W）とを含有し、モル比（m）の関係：

$$m = Y O_2 / W_2 O_a$$

（式中：Yは、周期表の第4から14族の4価の元素、及びそれらの混合物からなる群から選択され；Wは、周期表の第3から13族の3価の元素及び5価の元素、及びそれらの混合物からなる群から選択され；化学量論的変数aは、組成変数Wの原子価状態に等しい（即ち、Wが3価の場合はa=3であり；Wが5価の場合はa=5である。）。）により表される。

【0025】

YとW（例えば、ゼオライトの場合はシリカとアルミナ）の比は、モレキュラーシーブに関して特に意図される最終使用の適用例に応じて変化してもよい。一実施形態では、モレキュラーシーブは、高濃度の4価の元素（例えば、高シリカシーブ）を有していてもよく、（m）は高い値を有し、典型的には20から無限大である。別の実施形態では、モレキュラーシーブは、高濃度の3価及び／又は5価の元素（例えば、高アルミナシーブ）を有していてもよく、モル比（m）は4未満の値を有する。

【0026】

合成から得られる生成物は、当然ながら、選択された合成系に依存することになり、例えば、SSZ-13、SSZ-16、SSZ-36、SSZ-39、SSZ-50、SSZ-52、又はSSZ-73などの小孔径モレキュラーシーブ；SM-3、SM-6、SSZ-32、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、又はZSM-57などの中孔径モレキュラーシーブ；又はゼオライトY、SSZ-26、SSZ-33、SSZ-64、ZSM-4、若しくはZSM-20などの大孔径モレキュラーシーブであってもよい。本発明は、任意の特定のタイプのゼオライト又はモレキュラーシーブに限定するものではない。

【0027】

Yは、Ge、Si、Ti、及びそれらの混合物からなる群から選択されてもよい。一実施形態では、Yは、Ge、Si、及びそれらの混合物からなる群から選択されてもよい。別の実施形態では、YがSiである。組成変数Yに関して選択される元素の供給源には、Yに関して選択される元素（単数又は複数）の酸化物、水酸化物、アセテート、オキサレート、アンモニウム塩、及びスルフェートが含まれる。一実施形態では、組成変数Yに関して選択される元素（単数又は複数）の各供給源（単数又は複数）は、酸化物である。YがSiである場合、Siに関して本明細書で有用な供給源には、ヒュームドシリカ、沈殿シリケート、シリカヒドロゲル、ケイ酸、コロイド状シリカ、テトラアルキルオルトシリケート（例えば、テトラエチルオルトシリケート）、及びシリカヒドロキシドが含まれる。一実施形態では、Siに関して本明細書で有用な供給源には、アルミナでコーティングされたシリカナノ粒子ゾルが含まれる。Geに関して本明細書で有用な供給源には、酸化ゲルマニウム及びゲルマニウムエトキシドが含まれる。

【0028】

Wは、周期表の第3から13族の元素からなる群から選択されてもよい。一実施形態では、Wは、Ga、Al、Fe、B、In、及びそれらの混合物からなる群から選択される。別の実施形態では、Wは、Al、B、Fe、Ga、及びそれらの混合物からなる群から選択される。任意選択の組成変数Wに関して選択された元素の供給源には、Wに関して選択された元素（単数又は複数）の酸化物、水酸化物、アセテート、オキサレート、アンモニウム塩、及びスルフェートが含まれる。WがAlの場合、酸化アルミニウムの典型的な供給源には、AlCl₃、Al₂(SO₄)₃、Al(OH)₃、カオリンクレー、及びその他のゼオライトのような、アルミネート、アルミナ、及びアルミニウム化合物が含まれる。

【0029】

メタロアルミノホスフェートモレキュラーシーブは、本発明のプロセスを使用して合成

10

20

30

40

50

することができる。一実施形態では、メタロアルミノホスフェートモレキュラーシーブは、無水物ベースで、実験式 $mR : (M_x Al_y P_z) O_2$ （式中、Rは、少なくとも1種の構造指向剤を表し；mは、 $(M_x Al_y P_z) O_2$ 1モル当たりのRのモル数であり、且つmは0から1の値を有し；x、y、及びzは、Al、P、及びMのモル分率を表し、但しMは、周期表の第1から10族から選択された金属である。）によって表すことができる。一実施形態では、Mは、Si、Ge、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn、Zr、及びそれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態では、mは0.2以上であり、x、y、及びzは0.01以上である。別の実施形態では、xが0.01から0.2であり、yが0.4から0.5であり、zが0.3から0.5である。

10

【0030】

メタロアルミノホスフェートモレキュラーシーブには、シリコアルミノホスフェート（SAPO）モレキュラーシーブ、アルミノホスフェート（AlPO）モレキュラーシーブ、及びそれらの金属置換形態が含まれる。本発明の下では、SAPO及びAlPOモレキュラーシーブの非限定的な例には、SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56、AlPO-5、AlPO-11、AlPO-18、AlPO-31、AlPO-34、AlPO-36、AlPO-37、AlPO-46、それらの金属含有モレキュラーシーブ、及びそれらの混合物からなる群から選択されたモレキュラーシーブが含まれる。一実施形態では、モレキュラーシーブは、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44、SAPO-56、AlPO-18、AlPO-34、それらの金属含有モレキュラーシーブ、及びそれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0031】

特定の、目標とされるモレキュラーシーブに応じて、目標とされる生成物の結晶化を促進させるために構造指向剤（SDA）を用いてもよい。当業者に周知のように、モレキュラーシーブの合成に使用される特定のSDAは、特定の目標とされるモレキュラーシーブに応じて選択することができる。

【0032】

本明細書に記述されるモレキュラーシーブは、不純物、例えば非晶質材料、モレキュラーシーブと一致しないフレームワークトポロジーを有する単位セル、及び／又はその他の不純物（例えば、ある有機材料）などを含有していてもよいことが当業者に理解されよう。

30

【0033】

反応混合物は、結晶化条件下で、例えば高温で、維持される。反応条件には、一般に125℃から220℃、典型的には150℃から200℃、しばしば160℃から180℃の範囲の温度が含まれる。反応は、熱水条件下で実施されてもよい。一実施形態では、反応は、反応混合物が自己圧力の下に置かれるように、オートクレーブ内で行ってもよい。反応混合物は、結晶化ステップ中、穏やかな攪拌又はかき混ぜ状態の下に、例えば一般に140rpmから160rpmの範囲の速度の下に、置かれてもよい。

40

【0034】

反応混合物は、最少量の反応物固形分を含有することが望ましい。一実施形態では、反応混合物は、少なくとも8重量%の反応物固形分を含有する。別の実施形態では、反応混合物は、少なくとも10重量%の反応物固形分を含有する。

【0035】

熱水結晶化ステップ中、モレキュラーシーブ結晶を、反応混合物から自発的に核生成させることができる。シード材料としてのモレキュラーシーブ結晶の使用は、結晶化を引き起こして合成を終了させるのに必要な時間を短縮するのに有利とすることができる。さらにシード添加は、核生成及び／又はモレキュラーシーブの形成を、任意の望ましくない相

50

で促進させることができ、その結果、目標とする生成物の純度が高くなる。シードとして使用される場合、シード結晶は、反応混合物で使用されるケイ素の供給源の重量の1%から10%の間の量で、典型的には添加される。

【0036】

熱水合成中、結晶は、いくつかの明確に区別される成長段階を示し、その段階中に、反応混合物は、例えば分散コロイド状シリカ及びアルミナからなる適度に均質な媒体から、親溶液に対して限られた溶解性を有する明確に区別されるサブミクロンのモレキュラーシープ結晶が出現し始める、より不均質な媒体へと変化する可能性がある。ある特定の理論のいずれにも拘泥するものではないが、微結晶及びその凝集体はそのサイズ及び数が合成プロセス中に増加するにつれ、流動条件下でより大きな体積の流体に徐々に取って代わるようになり、それによって、スラリーの全粘度を増加させる。例えば、W. J. Moore、Physical Chemistry、第4版、Prentice Hall、p. 946 (1972) を参照されたい。

10

【0037】

合成中の結晶化の程度は、慎重に制御された条件下で、反応スラリーのレオロジー的挙動の変化をモニタリングすることによって評価できることが発見された。オートクレーブスラリー内で成長する、濃縮されたモレキュラーシープ粒子の場合、粘度測定上の挙動は、個々の微結晶そのものが凝塊形成して凝集体になる傾向にあり、それによってモレキュラーシープ材料の嵩（即ち、有効体積）が大幅に増加するので、非常に複雑になる可能性がある。微結晶の凝塊形成によるそのような嵩の増加は、個々のモレキュラーシープ微結晶単独の平均寸法を基に予測される場合よりも、非常に高い反応混合物の粘度をもたらす。例えば、微粒子の嵩と溶液の粘度との間の関係に関する考察についてはI. M. Krieger等、Trans. Soc. Rheology、3、137～152 (1959) を参照されたい。

20

【0038】

さらに、結晶凝集体は緩い状態でしか1つにまとまらないので、任意の所与の時点でのその嵩は、例えば反応器内での攪拌中に又は粘度測定のための反応混合物のサンプルの操作中にスラリーが混合され又は剪断される程度に依存する。正味の結果は、任意の所与の時点での反応スラリーのサンプルの測定粘度が、微結晶の平均サイズ及び濃度にだけではなく、凝集に向かう微結晶の性向、測定時点でのサンプルの混合／剪断の程度、及び反応混合物液相の粘度（この最後のものは、温度依存性が高い。）を含めたいくつかのその他の因子にも依存するということである。これらの明らかな複雑さにも関わらず、やはりある特定の理論のいずれにも拘泥するものではないが、出願人は、慎重に制御された条件下、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータの測定を、反応スラリー中のモレキュラーシープ結晶化の程度を評価するのに使用できることを発見した。

30

【0039】

反応中、モレキュラーシープ結晶化の程度は、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータを様々な時点で測定することによって、モニターしてもよい。モレキュラーシープ結晶化中に、反応混合物の、あるバルク特性は、モレキュラーシープ合成プロセスの進行と同時に変化し、それによって、反応混合物のバルク特性の測定で、モレキュラーシープの1つ又は複数の性質の状態を決定する基準を形成できることが見出された。そのようなモレキュラーシープの性質は、反応混合物の結晶化状態（微結晶サイズ、微結晶の凝塊形成の程度）、並びに定量的生成物収量、及びモレキュラーシープの触媒活性に関する特性を含んでいてもよい。モレキュラーシープ合成中の結晶化をモニターするのに使用された従来技術の方法とは異なり、本発明の方法は、反応混合物の性質の測定を、市販の設備を使用して容易に且つ瞬時に又は従来技術の場合よりも短い時間で可能にする。反応混合物の性質は、その場で（in situ）又は試験のためにバルク反応混合物からサンプルを引き出すことによって、測定してもよい。そのような測定は、連続的に、又は断続的／定期的に行ってもよい。

40

【0040】

50

一実施形態では、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータは、粘度剪断速度インデックス、測定粘度、及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【0041】

本発明による反応モニタリングの非限定的な例として、粘度測定パラメータがモニターされる反応混合物のサンプルを、ほぼ周囲温度でレオメーターに投入し、このサンプルを、所定温度、レオメーター上で平衡にしてもよい。レオメーター上での平衡は、モレキュラーシーブ微結晶又はその凝集体を均等に懸濁させて、レオロジー解析用の均質なサンプルを提供する働きをする。一実施形態では、サンプルを、典型的には30秒から60秒の範囲の期間、所定の剪断速度、典型的には 500 s^{-1} から 1200 s^{-1} の範囲、通常は 800 s^{-1} から 1100 s^{-1} 、しばしば 1000 s^{-1} に供することによって、サンプルをレオメーター上で平衡にする。

10

【0042】

本発明は、レオメーターを介したモレキュラーシーブ合成のモニタリングに限定されず、むしろ結晶成長中のスラリー粘度及び／又はニュートン流体挙動の変化を検出することが可能な様々な二次的な又は補助的な測定技法、方法、プロトコル、又はツールも、本発明の範囲内にある。そのような二次的ツールには、オートクレープの流体循環ループに連結されたインライン／高圧粘度計、及びオートクレープ攪拌器のシャフト又は外部に連結された振動解析器の使用を含めてもよい。

【0043】

一実施形態では、粘度剪断速度インデックスは、モレキュラーシーブ合成プロセス中の複数の時点で採取された、反応混合物の複数のサンプルのそれぞれに関して決定される。反応混合物の各サンプルの粘度剪断速度インデックスは、Herschel-Bulkeley流動モデルを想定し、サンプルを所定温度で複数の剪断速度に供し、且つ複数の剪断速度のそれぞれに対応する剪断応力値を記録して複数の剪断応力値を提供することにより、定量化され又は決定される。典型的には、複数の剪断速度のそれぞれは、 100 s^{-1} から 1000 s^{-1} の範囲内にあってもよい。その後、サンプルに関する粘度剪断速度インデックス（Herschel-Bulkeley指数、 η ）を、複数の剪断速度及び対応する複数の剪断応力値に基づいて決定し、剪断速度（ $\dot{\gamma}$ ）と剪断応力（ σ ）との間の関係は： $\sigma \propto \dot{\gamma}^{\eta}$ によって与えられる。例として、粘度剪断速度インデックス（ η ）は、剪断速度値の自然対数（ $\ln(\dot{\gamma})$ 、 s^{-1} ；x軸）に対する剪断応力値の自然対数（ $\ln(\sigma)$ 、バルカル；y軸）のプロットに、直線を当てはめることによって決定することができる。このモデルを使用すると、ニュートン流体は $\eta = 1$ を有し、それに対して弱く凝塊形成した微結晶を有する流体（反応ミックススラリー）は、典型的には $\eta < 1$ の擬似塑性（又は剪断減粘）挙動を示すことになる。一般に、スラリーの粘度剪断速度インデックスが小さくなるほど、その擬似塑性の程度は大きくなる。

20

30

【0044】

一実施形態では、測定粘度は、モレキュラーシーブ合成プロセス中の複数の時点で採取された反応混合物の複数のサンプルの、それぞれに関して決定される。各サンプルの測定粘度は、サンプルを所定温度で少なくとも1つの剪断速度に供し、少なくとも1つの剪断速度に対応する少なくとも1つの剪断応力を記録することによって、レオメーターを介して決定してもよい。その後、サンプルの測定粘度（ μ ）は、剪断応力（ σ ）を対応する剪断速度（ $\dot{\gamma}$ ）で割ることによって、即ち $\mu = \sigma / \dot{\gamma}$ によって決定してもよい。典型的には、サンプルが供される少なくとも1つの剪断速度は、 100 s^{-1} から 1000 s^{-1} の範囲内にあってもよい。

40

【0045】

一実施形態では、モニタリングステップは、反応混合物からサンプルを定期的に取り出し、各サンプルを所定温度に冷却し、各サンプルの少なくとも1つの粘度パラメータを測定することを含む。反応混合物からサンプル採取する頻度は、1時間に1回、又はより多くの若しくは少ない頻度であってもよい。例えばサンプルは、10分から120分ごとに1回の頻度で、典型的には15分から60分ごとに1回の頻度で、反応器から引き出して

50

もよい。所定温度への各サンプルの冷却は、一般に5℃から50℃、典型的には10℃から30℃、しばしば15℃から25℃の範囲にあってもよい。一般に、各サンプルの粘度測定パラメータ（例えば、粘度剪断速度インデックス、又は測定粘度）は、所定温度の±0.2℃の範囲内で、典型的には±0.1℃の範囲内、しばしば所定温度の±0.05℃の範囲内で測定される。その後、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点は、例えば反応混合物の測定粘度、反応混合物の粘度剪断速度インデックス、及びそれらの組合せの変化に基づいて決定してもよい。

【0046】

一実施形態では、モニタリングステップは、反応混合物からサンプルを定期的に取り出し；各サンプルを複数の剪断速度に供し；複数の剪断速度のそれぞれに対応する剪断応力を記録して、複数の剪断応力値を提供し、サンプルごとに粘度剪断速度インデックス（ η ）を決定することを含む。したがって、本発明の一態様では、オートクレーブ反応スラリーのレオロジー特性を、モレキュラーシーブ結晶成長の様々な段階、例えばモレキュラーシーブ合成プロセスの終点に関連付けることができる。非限定的な例として、モレキュラーシーブ合成プロセスの過程における適切な反応混合物からのモレキュラーシーブの結晶化度は、反応混合物の少なくとも1つの粘度関連の又は粘度測定パラメータをモニターすることによって、モニターし又は評価することができる。さらに、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点は、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータのモニタリングに基づいて、次いで決定することができる。

【0047】

一実施形態では、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点は、終点に先立つ時点で決定することができ、即ち終点を予測することができ、その結果モレキュラーシーブ合成反応をクエンチさせることができるようになり且つプロセスは、モレキュラーシーブの最適な特性に一致する時点で停止させることができるようになる。例として、様々なモレキュラーシーブ触媒プロセスを含めたある適用例では、より小さな結晶のほうが、それに対応するより大きな結晶よりも優れた結果をもたらす。結晶化条件下での反応器又はオートクレーブ内での核生成の後、モレキュラーシーブの個々の結晶は時間と共に成長し、結晶成長の程度をモニターする何らかのメカニズムが存在しない状態で、最適上限のサイズ範囲に到達する可能性がある。モレキュラーシーブ結晶化の従来のモニタリングで使用される、反応スラリーの各XRD解析は、典型的には数時間を要し、その後モレキュラーシーブ生成物は、例えば過度に大きな結晶サイズを実現したことによって実質的に分解した可能性もある。本発明の実施形態による反応混合物の粘度測定パラメータをモニタリングすることにより、モレキュラーシーブ合成プロセスは、最も望ましい属性（例えば、小さな結晶サイズ）を有するモレキュラーシーブ結晶が得られるように、適時に終了させることができる。一実施形態では、反応混合物からのモレキュラーシーブ結晶化のモニタリングは、反応の終点を予測した後に又は反応の終点が出現する前に、中止することができる。

【0048】

一実施形態では、モレキュラーシーブプロセスの終点は、少なくとも1つの粘度測定パラメータのモニタリングに基づいて決定される。一実施形態では、合成反応の終点は、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータの、特定の定性的又は定量的変化に基づいて決定され又は予測される。測定粘度又は粘度剪断速度インデックスなどの反応混合物パラメータの「変化」について本明細書で言及する場合、モレキュラーシーブ又はモレキュラーシーブを合成するための反応又はプロセスの過程で生じ得る1つ若しくは複数の変化又は一連の変化が含まれる。一実施形態では、合成プロセスの終点は、反応混合物の測定粘度の変化、反応混合物の粘度剪断速度インデックスの変化、及びそれらの組合せに基づいて決定される。一実施形態では、少なくとも1つの粘度測定パラメータは反応混合物の測定粘度であり、合成反応の終点は、反応混合物の測定粘度の変化に基づいて決定されてもよい。別の実施形態では、少なくとも1つの粘度測定パラメータは、反応混合物の粘度剪断速度インデックスであり、合成反応の終点は、モニターされた粘度剪断速度インデックスの変化に基づき決定される。さらに別の実施形態では、反応混合物の粘度剪断速度

インデックス及び測定粘度は共に、合成プロセスの過程でモニターされてもよく、合成反応の終点は、反応混合物の粘度剪断速度インデックス及び測定粘度の両方の組合せの変化に基づき決定されてもよい。

【0049】

一実施形態では、少なくとも1つの粘度測定パラメータは、モレキュラーシーブ合成プロセスの過程における複数の時点のそれぞれで反応ミックスからサンプルを取り出し、その後、サンプルの粘度測定パラメータ（単数又は複数）を測定することによって、モニターされてもよい。別の実施形態では、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータ、例えば粘度剪断速度インデックス（ η ）、又は測定粘度（ μ ）は、レオメータを使用して測定される。さらに別の実施形態では、反応混合物の粘度測定パラメータは、コーン及びプレート幾何形状を有するレオメータを使用して測定される。平らなプレート及び同心状のシリンダのレオメータ幾何形状も、本発明の下で使用してもよい。本発明の下にある粘度測定解析は、任意の特定のレオメータの幾何形状に限定されない。

10

【0050】

本発明の一態様によれば、モレキュラーシーブ合成中、このシーブの少なくとも1つの性質、例えば結晶サイズ又は収量は、反応混合物の測定されたパラメータの1つ又は複数の値と、シーブの性質及び測定された性質の間の所定の関係から得たデータとを比較することによって、推定される。シーブの性質と測定された性質との間の所定の関係は、1つ又は複数の先の合成プロセスから、例えば同じ又は実質的に同じ設備と、同じ又は実質的に同じ反応混合物及び条件とを使用して誘導され、その最中に、少なくとも1つの測定された性質及びシーブの性質の少なくとも1つを時間の関数として相関させた。このように、測定された反応混合物の性質と観察されたモレキュラーシーブの性質とを相関させることによってシステムが較正されると、測定された反応混合物の性質は、その後に行われる合成中に、モレキュラーシーブの1つ又は複数の性質に関して反応の進行を決定するための基準としての役割を果たすことができる。

20

【0051】

反応混合物／生成物のモレキュラーシーブの温度が即座にクエンチされない場合、反応容器は、冷却期間を経ることになり、その期間の少なくとも初期段階において、モレキュラーシーブ結晶成長はより遅い速度ではあるが継続することができる。この場合、反応終点が、例えば測定された反応混合物のパラメータ（単数又は複数）によって知らされると、冷却期間が得られるように反応の停止又はクエンチの開始を調節することができる。

30

【0052】

反応混合物のその他の補助的（例えば、非粘度測定）解析は、粘度関連データから誘導された反応終点を補完し、支援し、又は確認するのに使用することができるデータが得られるように、例えばpH測定、電子顕微鏡法、XRD、走査型電子顕微鏡法（SEM）、超音波、及び導電率などによって行ってもよい。

【0053】

本発明の態様によるモレキュラーシーブ合成プロセスの較正では、所与のスラリーサンプルに関するモレキュラーシーブの結晶化度を、同じサンプルの少なくとも1つの粘度測定パラメータの測定と同時に粉末XRD解析及び／又はSEM解析を介して、直接決定してもよい。このように、所与のモレキュラーシーブ合成プロセスは、XRD解析により直接決定された結晶化度と、測定粘度測定パラメータ（単数又は複数）との一時的な相関によって、較正することができる。

40

【0054】

反応終点を知らせる粘度測定パラメータの値又はその変化は、目標とするモレキュラーシーブ、その所望の性質、反応混合物の組成、及び結晶化条件などの因子に応じて様々であってもよい。しかし、所与のモレキュラーシーブ生成物に関する標準的な合成条件下、合成プロセスの過程において記録された粘度測定パラメータの値は、調製するたびに再現可能である。したがって、特定のモレキュラーシーブに関する所与の合成プロセスが、その終点に至る反応の時間的経過に関して較正された後、その較正データを使用して、同じ

50

又は実質的に同じプロセスによる同じ生成物を作製するための将来のランの終点を推測することができる。当然ながらそのようなプロセスは、高度に標準化された条件下、例えば反応混合物の成分、反応混合物のモル比、結晶化条件、及び反応器のサイズなどに関して行ってもよい。

【0055】

モレキュラーシーブが適切な量で且つ適切な品質で形成されたら、固体生成物を、濾過などの標準的な機械的分離技法によって反応混合物から分離してもよい。結晶は、水洗し、次いで乾燥することにより、合成されたままの状態のモレキュラーシーブ結晶を得てもよい。乾燥ステップは、大気圧で又は真空中で行うことができる。

【0056】

別の態様では、本発明は、モレキュラーシーブ合成プロセス中に反応混合物からのモレキュラーシーブの結晶化をモニタリングするための方法を対象とし、この方法は、反応混合物の少なくとも1つの粘度測定パラメータをモニタリングするステップと、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点を決定するステップとを含む。一実施形態では、少なくとも1つの粘度測定パラメータは、粘度剪断速度インデックス、測定粘度、及びそれらの組合せからなる群から選択される。別の実施形態では、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点は、反応混合物の測定粘度の変化、反応混合物の粘度剪断速度インデックスの変化、反応混合物のpHの変化、及びそれらの組合せに基づいて決定される。

【0057】

一実施形態では、モレキュラーシーブ合成プロセスの過程において結晶化をモニタリングするための方法は、反応混合物のpHをモニタリングするステップを含んでもよく、反応混合物のモニターされたpHを使用して、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点を決定し又は確認してもよい。反応混合物のpHは、モレキュラーシーブの1つ又は複数の性質の状態を決定し又は確認するための補足データが得られるように、結晶化中にモニターされてもよい。結晶化をモニターするためのpH測定の使用は、当技術分野で公知である。例えば、J. L. Casciら、Zeolites、3、186～187（1983）；B. M. Lowe、Zeolites、3、300～305（1983）；S. I. Zones、Zeolites、9、458～467（1989）；及びS. I. Zonesら、Microporous Mesoporous Mater.、58、263～277（2003）を参照されたい。

【0058】

一般に、反応混合物の粘度剪断速度インデックスデータは、測定粘度データに比べ、調製するたびにより再現性あるものであってもよい。反応混合物の粘度剪断速度インデックスの決定は、反応終点を知らせ又は予測するために、単独で又はその他の（例えば、測定粘度、pH）データと組み合わせて使用することができる追加の一組のデータを提供する。一実施形態では、モニタリングステップは、モレキュラーシーブ合成プロセスの終点の前に中止する。一実施形態では、反応混合物の測定粘度及び粘度剪断速度インデックスは、レオメーターを使用して測定される。

【実施例】

【0059】

以下の例は、本発明を例示するために示す。しかし本発明は、これらの例に記述される特定の条件又は詳細に限定されないことを理解すべきである。

【0060】

例は、標準のSSZ-32に比べ、それほど明確ではない結晶性、変化したアルゴン吸着比、高い外表面積、及び様々な触媒プロセスで使用されるその他の中孔径モレキュラーシーブに対して低いクラッキング活性を保有する、SSZ-32Xの合成を示す。

【0061】

（例1）

シード添加なしのSSZ-32Xの合成

SSZ-32Xを合成するための反応混合物は、下記：45.8%水性KOH（M）、

10

20

30

40

50

0.47M N, N'-ジイソプロピルイミダゾリウムヒドロキシド (Q)、及びNaIco製の、アルミナでコーティングされたシリカゾル ISJ612 (25重量%固形分、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比35、及び対イオンとしてのアセテートを含むバージョン)を、脱イオン水に順に添加することによって調製した。反応混合物成分のモル比は下記の通りであった：

【表1】

成分	モル比
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	35.0
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	33.86
OH^-/SiO_2	0.28
KOH/SiO_2	0.24
Q/SiO_2	0.04

10

反応混合物を、8時間にわたり170℃に加熱し、150rpmで135時間連続して攪拌した。

【0062】

20

反応混合物のpH及び見掛け粘度を反応過程の全体を通してモニターして、反応の終点を決定した。反応終点は、約135時間の反応時間で(温度で)実現された。

【0063】

標準のSSZ-32、及びSSZ-32Xは、国際ゼオライト学会(International Zeolite Association)により「MTT」と表されるフレームワークトポロジーを有する。本発明により合成されたSSZ-32Xゼオライトは、そのX線回折(XRD)パターンにより特徴付けることができる。標準のSSZ-32とSSZ-32Xとは、微結晶のサイズが小さくなるほどXRDパターンが広がるので、XRDによって区別することができる。図1は、SSZ-32Xのピークの出現及び相対強度と、標準のSSZ-32のピークの出現及び相対強度とを比較する。表1の粉末XRDラインは、焼成された標準のSSZ-32を表す。表2の粉末XRDラインは、焼成されたSSZ-32Xを表す。

30

【表 2】

表 1

焼成されたSSZ-32に関する特徴的XRDピーク

$2\theta^{(a)}$ (度)	d間隔 (オングストローム)	相対的絶対強度 (%) ^(b)
7.90 ^(c)	11.18	VS
8.12 ^(c)	10.88	VS
8.86	9.97	M
11.38	7.76	S
14.60	6.06	W
15.86	5.58	W
16.32	5.43	W
18.12	4.89	W
19.72	4.50	VS
20.96	4.24	VS
22.86	3.89	VS
24.02	3.70	VS
24.62	3.61	S-VS
25.28	3.52	M
25.98	3.43	S
28.26	3.16	W
31.60	2.83	W
35.52	2.52	S

^(a) ± 0.20

^(b) 提示される粉末XRDパターンは、X線パターンの最も強力なラインに値100が割り当てられ：W(弱)が20未満であり；M(中)が20から40の間であり；S(強)が40から60の間であり；VS(非常に強力)が60超である、相対強度スケールに基づく。

^(c) これらのピークは、著しい重なりを有していてもよく、場合によっては単一のピークとして処理される。

10

20

30

40

【表 3】

表 2

焼成されたSSZ-32Xに関する特徴的ピーク

$2\theta^{(a)}$ (度)	d間隔 (オングストローム)	相対的絶対強度 (%) ^(b)
8.1	10.88	M
8.9	9.88	W
11.4	7.78	M
16.1	5.51	W
19.8	4.49	VS
21.0	4.22	VS
23.0	3.86	VS
24.2	3.67	VS
25.4	3.50	S
26.1	3.41	S
31.6	2.83	W
35.6	2.52	M
36.7	2.45	W
44.8	2.02	W

^(a) ± 0.20

^(b) 提示される粉末XRDパターンは、X線パターンの最も強力なラインに値100が割り当てられ：W(弱)が20未満であり；M(中)が20から40の間であり；S(強)が40から60の間であり；VS(非常に強力)が60超である、相対強度スケールに基づく。

【0064】

回折パターンの少量のぼらつきは、格子定数の変化に起因した、特定のサンプルのフレームワーク種のモル比のぼらつきから生ずる可能性がある。さらに、十分小さい結晶は、ピークの形状及び強度に影響を及ぼすことになり、その結果、有意なピークの拡がりになる。回折パターンの少量のぼらつきは、調製に使用される有機テンプレート剤のぼらつきから、及び様々な調製物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比のぼらつきから、生ずる可能性もある。焼成は、XRDパターンに少量のシフトを引き起こす可能性もある。これら少量の動揺にも関わらず、基本的な結晶格子構造は変化しないままである。

【0065】

本明細書に提示される粉末X線回折パターンは、標準的な技法により収集した。放射線はCuK- α 線であった。2 θ （式中、 θ はブラッグ角である。）の関数としてのピークの高さ及び位置は、ピークの相対強度（バックグラウンドに対して調節されている。）から読み取った。d、即ち記録されたラインに対応する格子面間隔（単位 オングストローム）は、計算することができる。

【0066】

生成物は、粉末XRD解析を介してSSZ-32Xであることが決定された。

【0067】

（例 2）

シード添加による S S Z-3 2 X の合成

S S Z-3 2 X を合成するための反応混合物を、S S Z-3 2 X スラリーシード (S i O₂ 含量に対して 3.15 重量%の S S Z-3 2 X) が反応混合物に含まれること以外は例 1 と同じである成分を添加することによって調製した。シード結晶は、例 1 の先の S S Z-3 2 X 調製から得た。反応混合物成分のモル比は下記の通りであった：

【表 4】

成分	モル比
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.00
H ₂ O/SiO ₂	31.00
OH/SiO ₂	0.27
KOH/SiO ₂	0.23
Q/SiO ₂	0.04
% シード	3.15%

10

【0 0 6 8】

反応混合物を、8 時間にわたり 1 7 0 °C に加熱し、1 5 0 r p m で約 6 5 時間連続して撹拌した。

20

【0 0 6 9】

合成反応の過程において、反応混合物の測定粘度、粘度剪断速度インデックス、及び p H をモニターした。反応終点は、約 6 5 時間の反応時間で (温度で) 実現された。

【0 0 7 0】

ゼオライトサンプルを、米国特許第 7, 3 9 0, 7 6 3 号に記載されるように、5 9 5 °C に焼成し、イオン交換して、アンモニウムを形成した。サンプルを 4 5 0 °C に予熱してアンモニアを除去し、その後、微小孔体積を A S T M D 4 3 6 5 に従い決定した。生成物は、0. 0 3 5 c c / g の微小孔体積を有していた。対照的に、標準の S S Z-3 2 は、約 0. 0 6 c c / g の微小孔体積を有する。

【0 0 7 1】

生成物は、粉末 X R D 解析により S S Z-3 2 X であることが確認された。解析は、生成物が、2 9 という S i O₂ / A l₂ O₃ モル比を有することを示した。

30

【0 0 7 2】

(例 3)

過剰結晶化 S S Z-3 2 X

S S Z-3 2 X を合成するための反応混合物を、S S Z-3 2 X シード (S i O₂ 含量に対して 3.15 重量%) が反応混合物に含まれること以外は例 1 と同じである成分を添加することによって調製した。反応混合物成分のモル比は、下記の通りであった：

【表 5】

成分	モル比
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	35.00
H ₂ O/SiO ₂	31.00
OH/SiO ₂	0.27
M/SiO ₂	0.23
Q/SiO ₂	0.04
% シード	3.15%

40

50

【0073】

反応混合物を、8時間にわたり170℃に加熱し、150rpmで約90時間、170℃で連続して撹拌した。

【0074】

反応混合物のpH及び見掛け粘度を、反応の過程の全体を通してモニターして、反応の終点を決定した。反応終点は、約65時間の反応時間で（温度で）実現されたが、決定された終点を過ぎてさらに25時間続けて反応させて、過剰結晶化したSSZ-32Xを得た。

【0075】

生成物は、粉末XRD解析を介してSSZ-32Xであることが決定された。

10

【0076】

本発明の生成物が、小さな結晶とかなり非晶質の材料とのミックスである可能性があると考えた場合、例3の生成物は、透過型電子顕微鏡法（TEM）により解析した。TEM測定のための方法は、A. W. Burtonら、Microporous Mesoporous Mater. 117、75～90、2009に開示されている。顕微鏡法による研究は、生成物が、非晶質材料である証拠がほとんどないSSZ-32の実に均一に小さい結晶（生成物はSSZ-32Xであった。）であることを実証した。TEM測定により決定された生成物は、平均長さが少なくとも43ナノメートルであり且つ平均幅が少なくとも23ナノメートルである細長い結晶を示した。

【0077】

20

特に望ましいSSZ-32X結晶は、典型的には40ナノメートル以下の微結晶サイズを有する。対照的に標準のSSZ-32結晶は細長く、平均長さが約170ナノメートルである。

【0078】

反応混合物の測定粘度の決定

測定粘度は、コーン及びプレート幾何形状を備えた制御された応力レオメーターを使用して、大気圧で、標準的な技法を使用して決定した。高温スラリーサンプルを、ゼオライト合成プロセス中にオートクレーブから1時間ごとに採取し、熱交換器を通して慎重に冷却してサブボILING温度にし、その後、密封容器に移して蒸気損失による組成変化を最小限に抑えた。密閉容器内のサンプルを、能動的に約25℃に冷却した。同じサンプルを、粘度剪断速度インデックス及びpHを測定するのに使用してもよい。

30

【0079】

冷却したスラリーサンプルのそれぞれを混合し又は振盪させた後、レオメーターのプレート上に投入してサンプルの均質性を確実なものにし、このサンプルの均質性は、25.0℃で混合物を平衡にするために、サンプルを予備的剪断速度1000s⁻¹に少なくとも30秒間曝すことによって投入後に維持した。その後、各サンプルを、25.0℃で100s⁻¹、200s⁻¹、500s⁻¹、及び1000s⁻¹の剪断速度に曝し、それらの剪断速度を維持するのに必要な、対応する剪断応力値を記録した。次いで各サンプルの「測定粘度」を、測定された剪断応力をそれに対応する剪断速度で割ることによって、決定した。例2のSSZ-32X合成の全体を通した、反応混合物の粘度の測定結果を、図2に示す。

40

【0080】

反応混合物の粘度剪断速度インデックスの決定

オートクレーブ反応ミックス（スラリー）の粘度剪断速度インデックス（又は速度インデックス、 η ）を、コーン及びプレート幾何形状を備えた制御された応力レオメーターを使用して、大気圧で、スラリーサンプルの速度インデックスを定期的に決定することにより、例2のゼオライトSSZ-32X合成の過程においてモニターした。高温スラリーサンプルを、ゼオライト結晶化プロセス中にオートクレーブから1時間ごとに採取し、約25.0℃に慎重に冷却した。

【0081】

50

各スラリーサンプルを混合し又は振盪させた後、レオメーターのプレート上に投入してサンプルの均質性を確実なものにし、このサンプルの均質性は、混合物を22.0℃で平衡にするために、サンプルを1000 s⁻¹の予備的剪断速度に少なくとも30秒間曝すことによって、投入後に維持した。その後、各サンプルを、25.0℃で100 s⁻¹から1000 s⁻¹の範囲にわたって増大する一連の剪断速度に曝し、各剪断速度を維持するのに必要な、対応する剪断応力を記録した。

【0082】

反応の過程における様々な時点で、スラリーサンプルのレオロジー特性は、ゼオライト粒子のサイズ及び数とそれらが凝塊形成に向かう性向とに応じて、ニュートン流動から剪断減粘又は擬似塑性流まで様々に変化した（例えば、図3参照）。図3から、65時間で採取された反応混合物のサンプルは、ニュートン流動から剪断減粘挙動に向かって著しく逸脱する状態を示すことがわかる。スラリーサンプルがニュートン流体挙動から逸脱する程度は、剪断応力（ σ ）と剪断速度（ $\dot{\gamma}$ ）との間の関係が $\sigma \propto \dot{\gamma}^n$ によって与えられるHerschel-Bulkley流動モデルを想定して定量した。Herschel-Bulkley指数又は粘度剪断速度インデックス（ η ）は、 $\ln(\dot{\gamma})$ （S⁻¹；X軸）に対する $\ln(\sigma)$ （パスカル；y軸）のプロットに直線を当てはめることにより決定した（例えば、図4参照）。ゼオライト合成中の反応混合物の粘度剪断速度インデックスをモニタリングする結果を、図5に示す。約40時間後に速度インデックスが低下し始め、約65時間の反応時間全体を通して低下し続け、その速度インデックスの最も急速な低下は62から65時間の間に出現した。図5から、速度インデックスのこの劇的な低下は、測定されたpHの急峻な上昇と同時に生じたことがわかる。

【0083】

本発明を、オートクレーブ合成に関して主に記述してきたが、本発明の態様は、ゼオライト合成の連続プロセスにも適用可能であり得る。さらに、本発明のある態様をSSZ-32Xに関して主に記述してきたが、本発明は、SSZ-32Xゼオライトにも、MTTフレームワークを有するモレキュラーシーブにも限定するものではない。本明細書に記述される方法、技法、及び原理は、一般に、適切な試薬から且つ適切な結晶化条件下、その他のゼオライト及びモレキュラーシーブの合成をモニタリングするのに適用してもよい。そのような試薬及び条件は、一般に当業者に公知であろう。

【0084】

本明細書及び添付される特許請求の範囲において、他に指示しない限り、量、パーセンテージ、又は割合を表す全ての数と、本明細書及び特許請求の範囲で使用されるその他の数値は、「約」という用語によって全ての場合に修飾されることが理解される。したがって、反対の内容を指示しない限り、以下の明細書及び添付される特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、本発明によって得ることが求められる所望の性質に応じて変えることができる近似値である。本明細書及び添付される特許請求の範囲で使用されるように、単数形「a」、「an」、及び「the」は、単数の表現に明らかに且つ無条件に限定されない限り、複数の表現を含むことに留意されたい。本明細書で使用される「含む」という用語及びその文法上の変形例は、リスト中の項目の説明が、置換することができ又は列挙された項目に付加することのできるその他同様の項目を除外するものではないように、非限定的であるものとする。

【0085】

この書き留められた記述は、最良の形態も含めて本発明を開示するために、また当業者が本発明を実現し使用できるようにするために、例を使用する。特許性ある範囲は、特許請求の範囲により定義され、当業者が思い浮かべるその他の例を含むことができる。そのようなその他の例は、特許請求の範囲の文字通りの言語とは異ならない構造的要素を有する場合、又は特許請求の範囲の文字通りの言語とは実質的に異ならない均等な構造的要素を含む場合、特許請求の範囲内にあるものとする。本明細書と矛盾しない限り、本明細書に言及される全ての引例は、参照により本明細書に組み込まれる。

10

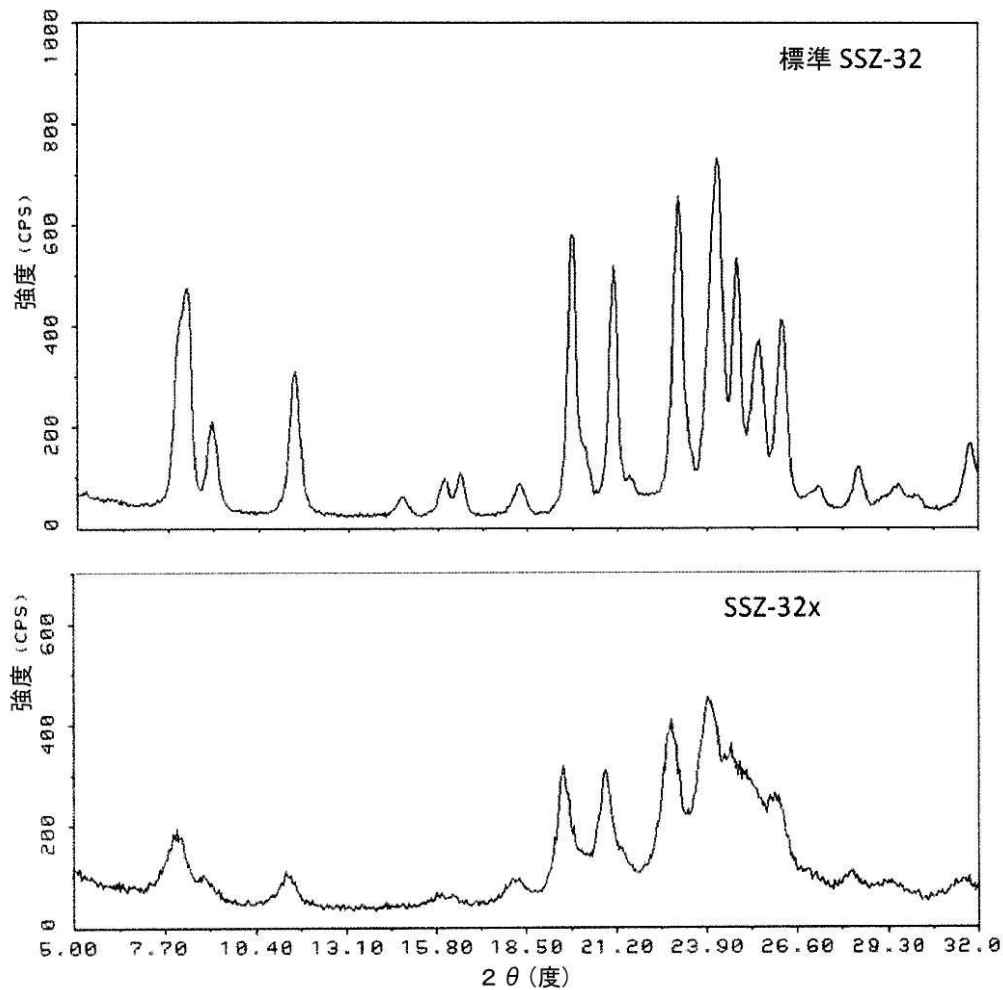
20

30

40

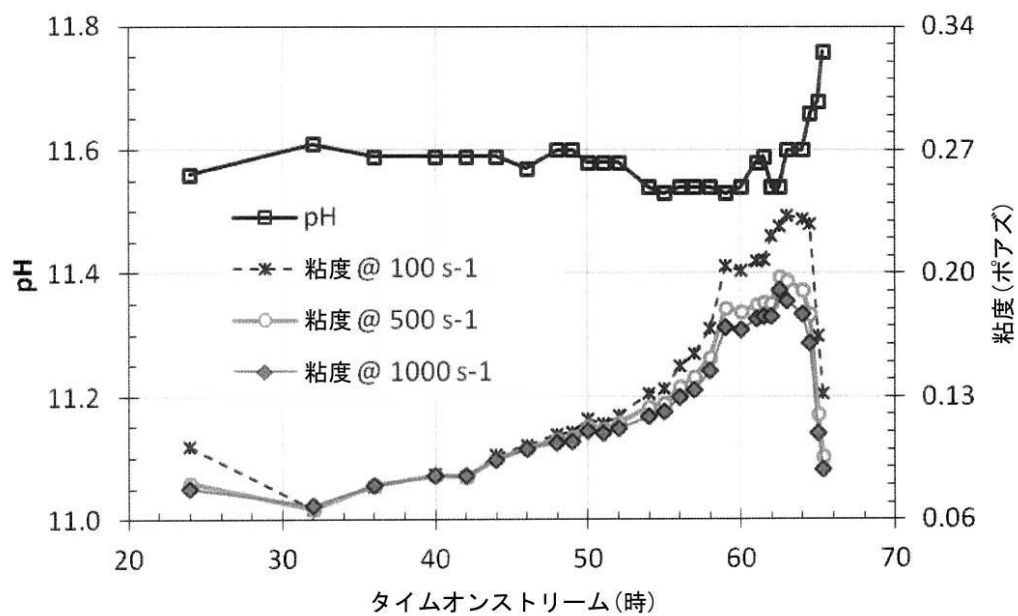
50

【図 1】



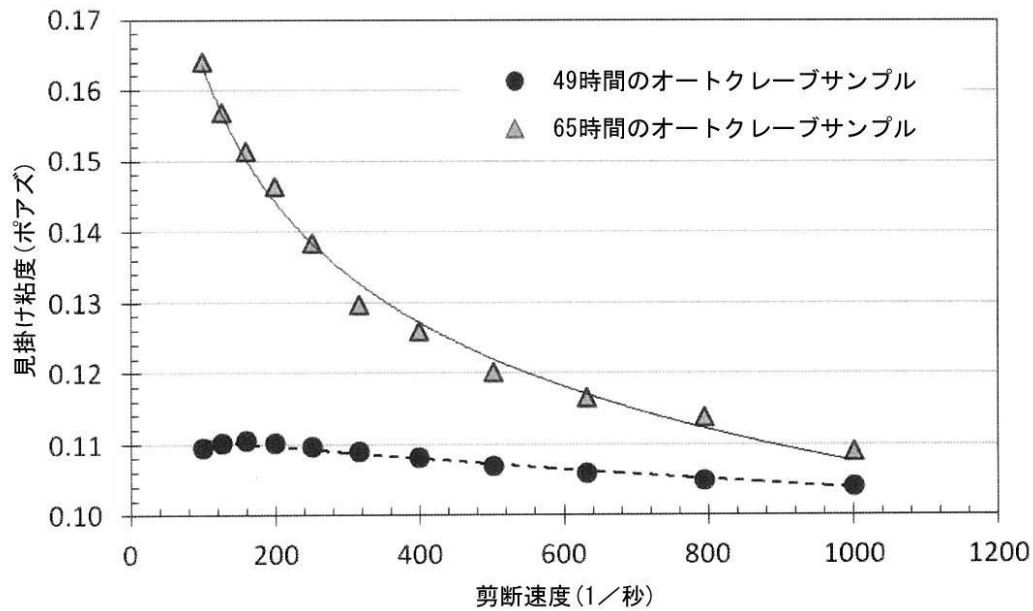
【図 2】

pH、見掛け粘度対反応時間



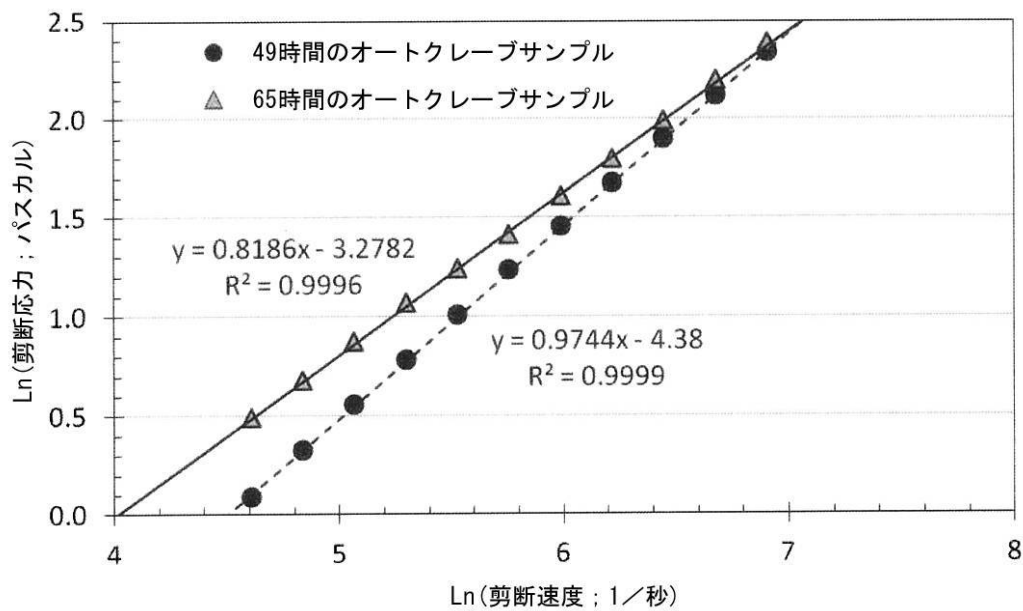
【図 3】

粘度対剪断速度応答

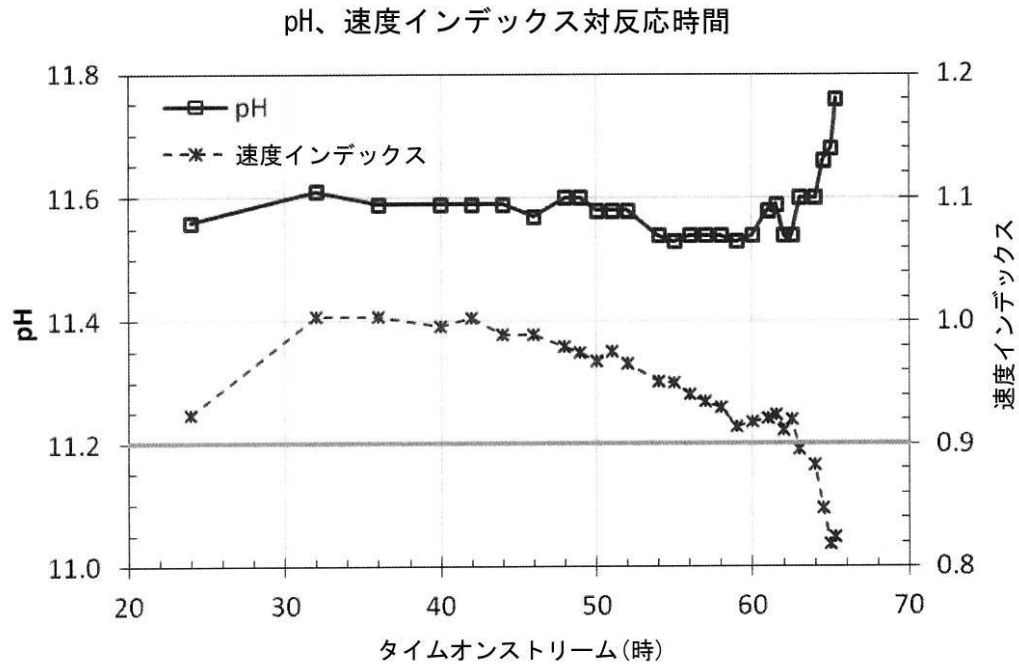


【図 4】

速度インデックス決定



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 ゴーンズ、ステイシー、アイ.
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンフランシスコ、ナインス アヴェニュー 1874
- (72)発明者 オジョ、アデオラ
アメリカ合衆国、カリフォルニア、プレザント ヒル、セント アンドリューズ コート 40

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2007/0191660 (US, A1)
米国特許第05053373 (US, A)
米国特許第04849194 (US, A)
米国特許第06872680 (US, B2)
英国特許出願公開第02005653 (GB, A)
FOLLENS, L. R. A. et al., Viscosity sensing in heated alkaline zeolite synthesis media
, Phys. Chem. Chem. Phys., 2009年, Vol. 11, p. 2854-2857
GRESHAM, R. M., LUBRICATION FUNDAMENTALS Viscosity: A fluid's resistance to flow, TRIB
OLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, 2008年, p. 55-57
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/20-39/54