

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6244471号  
(P6244471)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO 1 B 37/02	(2006.01)	CO 1 B 37/02
CO 1 B 39/48	(2006.01)	CO 1 B 39/48
BO 1 J 37/30	(2006.01)	BO 1 J 37/30
BO 1 J 37/08	(2006.01)	BO 1 J 37/08
BO 1 J 35/10	(2006.01)	BO 1 J 35/10

請求項の数 19 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-543705 (P2016-543705)
(86) (22) 出願日	平成26年12月17日(2014.12.17)
(65) 公表番号	特表2017-502906 (P2017-502906A)
(43) 公表日	平成29年1月26日(2017.1.26)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/070786
(87) 國際公開番号	W02015/102900
(87) 國際公開日	平成27年7月9日(2015.7.9)
審査請求日	平成29年6月21日(2017.6.21)
(31) 優先権主張番号	14/573, 177
(32) 優先日	平成26年12月17日(2014.12.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/921, 653
(32) 優先日	平成25年12月30日(2013.12.30)
(33) 優先権主張国	米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	390023630 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー.オ.一. ボックス 900
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100156085 弁理士 新免 勝利
(74) 代理人	100138885 弁理士 福政 充瞳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】気体分離の用途における改善された拡散率を有するZSM-58結晶の合成

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶質 D D R フレームワーク型材料を形成することが可能であり、水、酸化ケイ素、アルカリまたはアルカリ土属水酸化物、およびメチルトロピニウム塩構造指向剤を含んでなり、0.01 ~ 1.0 の酸化ケイ素と水酸化物との比率、0.01 ~ 2.0 の酸化ケイ素とアルカリおよびアルカリ土類金属との比率、0.01 ~ 2.0 の酸化ケイ素と構造指向剤との比率、ならびに混合物の重量に対して少なくとも0.05 重量 % の種結晶を有する、反応混合物を形成するステップと；

前記反応混合物から D D R フレームワーク型結晶を回収するステップと；

前記回収された D D R フレームワーク型結晶を、N<sub>2</sub> BET 表面積およびメタン拡散率を有するそれらの H - 型に変換するステップと； 10

以下の特性：

その他は同一であるが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の C H<sub>4</sub> 拡散率の 95 % 以下の C H<sub>4</sub> 拡散率；

その他は同一であるが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の N<sub>2</sub> BET 表面積の 85 % ~ 110 % の N<sub>2</sub> BET 表面積；

100 における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の平衡 C O<sub>2</sub> 吸着容量の 80 % ~ 105 % の平衡 C O<sub>2</sub> 吸着容量；および

400 における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されて 20

いない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の平衡 C O<sub>2</sub> 吸着容量の 80 % ~ 105 % の平衡 C O<sub>2</sub> 吸着容量の 1 つまたはそれ以上を達成するために、426 ~ 1100 の温度において、30 分 ~ 48 時間の時間で、前記 H - 型 D D R フレームワーク型結晶に蒸気処理をするステップとを含んでなる、D D R フレームワーク型ゼオライトを合成する方法。

**【請求項 2】**

前記反応混合物が、12 ~ 25 の水と酸化ケイ素との比率および0.01 ~ 1.0 の酸化ケイ素と構造指向剤との比率を有し、かつ前記回収された D D R フレームワーク型結晶が、頂点間の距離および端縁間の距離の比率である 1.1 以下の軸比率を有し、深さ寸法が、前記頂点間の距離および前記端縁間の距離より短い、請求項 1 に記載の方法。 10

**【請求項 3】**

前記軸比率が 1.05 以下である、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記 D D R フレームワーク型結晶の 10 体積 % 未満が 5 μm 以下の代表径を有する、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記反応混合物が、前記反応混合物の全重量に基づき、0.05 重量 % ~ 5.0 重量 % の種結晶をさらに含んでなる、請求項 2 に記載の方法。 20

**【請求項 6】**

前記構造指向剤が塩化メチルトロピニウムであり、かつ前記 D D R フレームワーク型結晶が ZSM - 58 を含んでなる、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記反応混合物が、前記 D D R フレームワーク型結晶の形成の間、120 ~ 175 の温度に保持される、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記深さ寸法と前記端縁間の距離との比率が 0.9 以下である、請求項 2 に記載の方法。 30

**【請求項 9】**

前記反応混合物が、0.01 ~ 1.0 の酸化ケイ素とアルカリまたはアルカリ土類金属との比率を有し、かつ前記回収された D D R フレームワーク型結晶が、単峰形の体積対結晶径分布を有し、前記 D D R フレームワーク型結晶の 10 体積 % 未満が 5 μm 以下の代表径を有し、前記体積対結晶径分布のピークの結晶径が 15 μm ~ 40 μm であり、かつ 1 μm ビン幅を有する前記体積対結晶径プロットのピーク高さが少なくとも 10 体積 % である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記反応混合物が、前記反応混合物の全重量に基づき、0.05 重量 % ~ 1.0 重量 % の種結晶をさらに含んでなる、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記構造指向剤が塩化メチルトロピニウムであり、かつ前記 D D R フレームワーク型結晶が ZSM - 58 を含んでなる、請求項 9 に記載の方法。 40

**【請求項 12】**

前記反応混合物が、前記 D D R フレームワーク型結晶の形成の間、120 ~ 175 の温度に保持される、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記深さ寸法と前記端縁間の距離との比率が 0.9 以下である、請求項 9 に記載の方法。 30

**【請求項 14】**

前記反応混合物が、12 ~ 25 の水と酸化ケイ素との比率を有する、請求項 9 に記載の方法。 50

**【請求項 15】**

前記単峰形の体積対結晶径分布が、ピーク高さの半分に相当する体積における結晶径間の差異が、前記ピークの結晶径以下である、体積対結晶径分布をさらに含んでなる、請求項9に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記回収されたDDRフレームワーク型結晶が、頂点間の距離および端縁間の距離の比率である1.1以下の軸比率を有し、深さ寸法が、前記頂点間の距離および前記端縁間の距離より短い、請求項9に記載の方法。

**【請求項 17】**

前記反応混合物がアルミナ供給源をさらに含んでなる、請求項1に記載の方法。

10

**【請求項 18】**

前記反応混合物が、少なくとも3000のSiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を有する、請求項17に記載の方法。

**【請求項 19】**

前記蒸気処理が、900 ~ 1100の温度で、35体積% ~ 65体積%の蒸気を含んでなる霧囲気において、多くとも $6.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{秒}$ のメタン拡散率を達成するために、ロータリー式焼成装置において実行される、請求項1に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

20

改善されたガス拡散率を有する、処理されたゼオライトと、その調製方法が記載される。

**【背景技術】****【0002】**

ゼオライト結晶構造は、石油流体を処置するための精製装置プロセスおよび他のプロセス内での広範囲にわたる用途が見出されている。いくつかのゼオライト用途は本質的に触媒であり、一方、他の用途は、ガス流体内の分子を選択的に吸着するゼオライトの能力に焦点を置いている。

**【0003】**

分子の選択的吸着のために潜在的に適切であるゼオライトの一例はZSM-58である。ZSM-58は、8員環構造を有するDDR型ゼオライトである。特許文献1は、指向剤としてメチルトロピニウム(methyl tropinium)塩を使用するZSM-58の合成方法を記載している。

30

**【0004】**

ZSM-58は、主として構造指向剤、ヨウ化物などのメチルトロピニウム塩の比較的高い費用、および合成調製物の低固体(例えば、低いスループット)のため、比較的低開発の結晶である。このようなゼオライト結晶における歴史的研究は、一般に、平衡速度および容量における立体的吸着に基づくガス分子を分離するその能力(すなわち、モレキュラーシーブ効果)を評価するものであった。ゼオライト一般、特にDDR/ZSM-58の吸着速度は、主として細孔開口部の径次第であった。すなわち、細孔開口部は、ゼオライトへの侵入およびゼオライトの吸着容量を制御する、ふるいとして機能した。

40

**【0005】**

しかしながら、平衡速度から遠い場合(商業サイズの圧力スイング吸着ユニットまたはPSAの場合のように)、動力学的效果は、通常より良好な吸着/分離の方ではないが、典型的により有効でない吸着/分離の方への成分吸着/分離における差異を導くおそれがあり、しばしばそれを導く。過去において、ZSM-58結晶は、ゼオライト結晶を通しての所望の輸送より速いという望ましくない影響を有する軽微な欠陥(不完全性)を被ってきた。商業的に実行可能なプロセスによってこれらの欠陥を修復すること、および拡散を低速することが可能であることが、最も重要な可能性がある。

**【0006】**

50

$\text{CH}_4 / \text{CO}_2$  分離に関して、 $\text{CH}_4$  の拡散率は、典型的に、商業化のために開発された P S A ユニットの有効性を決定する。分離の効率は、結晶の拡散率特性に非常に依存する。 $\text{CH}_4$  の拡散がより低速であるほど、P S A の分離はより良好である。

#### 【0007】

ゼロレンジスクロマトグラフィー (Zero Length Chromatography) (ZLC) は、特に ZSM-58 などの設計操作が困難な (difficult-to-engineer) システムにおいて、気体成分の拡散率を測定するために使用することができる。本発明は、商業的に実行可能なプロセスのためにより望ましい候補の迅速な検証、および / またはさらなる科学的調査を可能にするため、合成および / または処理パラメーターを変更した時のメタン拡散率を追跡するために、ZLC を使用する。 10

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0008】

【特許文献 1】米国特許第 4,698,217 号明細書

##### 【発明の概要】

##### 【課題を解決するための手段】

##### 【0009】

一態様において、結晶質 D D R フレームワーク型材料を形成することが可能であり、水、酸化ケイ素、アルカリまたはアルカリ土属水酸化物、およびメチルトリピニウム塩構造指向剤を含んでなり、約 0.01 ~ 約 1.0 の酸化ケイ素と水酸化物との比率、約 0.01 ~ 約 2.0 の酸化ケイ素とアルカリおよびアルカリ土類金属との比率、約 0.01 ~ 約 2.0 の酸化ケイ素と構造指向剤との比率、ならびに混合物の重量に対して少なくとも約 0.05 重量 % の種結晶を有する、反応混合物を形成するステップと；反応混合物から D D R フレームワーク型結晶を回収するステップと；回収された D D R フレームワーク型結晶を、 $\text{N}_2$  BET 表面積およびメタン拡散率を有するそれらの H - 型に変換するステップと；以下の特性：その他は同一であるが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の  $\text{CH}_4$  拡散率の 95 % 以下の  $\text{CH}_4$  拡散率；その他は同一であるが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の  $\text{N}_2$  BET 表面積の 85 % ~ 110 % の  $\text{N}_2$  BET 表面積；約 100 における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の平衡  $\text{CO}_2$  吸着容量の 80 % ~ 105 % の平衡  $\text{CO}_2$  吸着容量；および約 400 における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない H - 型 D D R フレームワーク型結晶の平衡  $\text{CO}_2$  吸着容量の 80 % ~ 105 % の平衡  $\text{CO}_2$  吸着容量の 1 つまたはそれ以上を達成するために、426 ~ 1100 の温度において、約 1 時間 ~ 約 48 時間の時間で、H - 型 D D R フレームワーク型結晶に蒸気処理をするステップとを含んでなる、D D R フレームワーク型ゼオライトを合成する方法が提供される。 20

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0010】

【図 1】吸着物の相の充填間の吸着物（青実線）およびバージガス（赤実線）の流路を示す ZLC 装置の概略図を示す。 40

【図 2】図 1 の ZLC 装置において使用するための ZLC 試料セルの概略横断面を示す。

【図 3】実施例 30 の間に実行される ZLC 実験の間のメタンに関する質量分析計 (MS) シグナルを示す。

【図 4】実施例 30 の間に実行される ZLC 実験に関する  $\ln(c(t)/c(0))$  対時間のプロットを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

#### 概要

ZSM-58 は、D D R 結晶構造を有する 8 員環結晶であり、かつ本明細書の ZSM-58 結晶質材料の形成に関する方法は、他の D D R フレームワーク型結晶質材料の形成に 50

容易に変換できると考えられる。DDR/ZSM-58の潜在的用途には、気体の分離における用途が含まれる。例えば、DDR/ZSM-58の細孔径のため、この結晶は、N<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>などの分子をCH<sub>4</sub>などの低分子量炭化水素から分離するために適切となる。ZSM-58は、従来から、形成させるには高価な結晶構造であると考えられている。これは、部分的に、典型的な構造指向剤、ヨウ化物型などのメチルトロピニウム塩の高い費用、ならびに高いH<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>比および/または従来の合成技術の低いスループットのためである。

#### 【0012】

合成することが相対的に高価な結晶であることに加えて、従来のZSM-58合成技術は、径均一性の低い(相対的に広い径分布)結晶を製造する傾向がある。上記の通り、ZSM-58の1つの用途は、気相分離である。気相分離において使用されるゼオライト結晶のために、相対的に狭い径の分布を有する結晶を製造することが有利である。相対的に狭い径分布を維持することによって、分離デバイスなどのデバイスの範囲内で、結晶全体で、相対的に均一および/または相対的に容易に予想できる吸着(または他のゼオライト活性/反応)を促進することができる。追加的に、個々の結晶が相対的に等方性反応および/または吸着活性を有することも有利となる。言い換えると、潜在的反応物または吸着剤に対して結晶がどのように配列されるかということから独立して、個々の結晶が同様の活性および/または吸着特性を示すことが望ましい。単結晶に関する性質のこのような均一性は、結晶中の欠陥によって、しばしば影響を受ける。

#### 【0013】

様々な態様において、メタンなどの気体吸着剤に対する改善された(より低い)拡散率によって反映されるように、改善された(低下した)結晶欠陥レベルを有するZSM-58結晶を合成する方法が提供される。ZSM-58結晶の合成の間、条件を制御することによって、狭い径分布を有する有用な径の結晶を生じることができる。追加的に、合成混合物中の水含有量対酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)含有量の比を制御することによって、改善されたモルフォロジーを有するZSM-58結晶を形成することができる。改善されたモルフォロジーは、結晶の様々な寸法全体で、より均一な径を有するZSM-58結晶をもたらすことができ、したがって、結晶の分布の間で、より均一の拡散を可能にすることができます。このことは、結晶の異なる軸に沿って結晶の径が有意に異なる従来の合成された結晶とは対照的である。モルフォロジーのこのような変化は、結晶の径範囲を変化させることなく達成することができる。言い換えると、2つの異なるモルフォロジーを有する類似の径の結晶は、適切な合成条件を選択することによって作製することができる。いくつかの態様において、ZSM-58結晶の合成方法には、従来から使用されるヨウ化メチルトロピニウムと対照的に、構造指向剤として、塩化メチルトロピニウムまたは水酸化メチルトロピニウムを使用する方法が含まれる。さらにまた、より大きい平均径、より均一な径分布および改善されたモルフォロジーを有するZSM-58結晶の合成後処理を導入することによって、合成の間に導入され得たか、または閉じ込められ得たいずれの結晶欠陥も、再編成、除去および/または最小化することができる。

#### 【0014】

##### 結晶モルフォロジーおよび合成スループット

ゼオライトのための合成混合物の典型的な製法は、反応物の可能な比率に関する相対的に広い範囲を含むことができる。例えば、米国特許第4,698,217号明細書のZSM-58合成の最初の記載は、50~1000のSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比および5~200のH<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>比を記載した。

#### 【0015】

米国特許第4,698,217号明細書には、一般に、5~200のH<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>比が開示されるが、その中で提示される実施例は、40のH<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>比のみが示されることに留意すべきである。水自体は一般に、合成の間に形成される結晶の種類への直接的な影響を有するとは見られ得ない。その代わりに、ゼオライト合成混合物に添加される水の量は、任意であるか、様々な要因に基づいて選択することができる。要因の1組は

10

20

30

40

50

、原材料を可溶性にするために、そしてまた、相対的に均質の混合物を達成するために十分な液体を合成混合物中に提供することに関連がある。合成混合物が十分に均質化されない場合、結晶形成は、より低い速度で生じ得、そして／または所望の種類以外の他の結晶が形成し得る。合成混合物により多くの水を添加することによって、成分の全てが水中で十分に可溶性となる（溶解される）ことを保証し、混合した時に十分均質の混合物を達成することを促進することができる。しかしながら、水は希釈剤として作用することも可能である。したがって、もう1つの考慮すべき問題または要因は、プロセススループットに及ぼす水の影響に関するものである。均質な混合物の形成を可能にするために十分な水が存在する場合、いずれの追加の水も、所望の結晶のための合成プロセスを必要以上に遅らせる傾向がある。これは、部分的に、所望の結晶が形成されたら、水を除去することの必要性による。実際的な観点から、約40～50のH<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>の比は、過剰量の水を有することなく、均質な混合物を形成するために十分な水を提供すると考えられる。

#### 【0016】

H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>モル比を低下させることは、合成混合物に種結晶を含むことと組み合わせて、ZSM-58の結晶形成に影響を有することができる。試薬を混合するための媒体として役立つ代わりに、種結晶の存在下で、約12～約25（例えば、約12～約20）のH<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>比を使用することは、異なる望ましいモルフォロジーを有するZSM-58結晶の形成をもたらすことができる。ZSM-58を形成するための従来の合成混合物は、六角形面を有するディスクモルフォロジーに相当する結晶の形成を導いた。六角形ディスクモルフォロジーは、主として六角形面を一般に有することができる。六角形面の上部および底部は、一般に、より大きい六角形面に相当し、上部および底部に対して（ほぼ）垂直な、より小さい深さ寸法を有する。対照的に、約12～約20のH<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>比を有し、種結晶を含む合成混合物は、で丸形または（ほぼ）円形ディスク面／形状を有する結晶の形成をもたらすことができる。丸形ディスクの深さ寸法は、ディスクの丸い面の横の寸法より小さくなることができる。

#### 【0017】

従来の六角形ディスクモルフォロジーと、丸形ディスクモルフォロジーの差異は、例えば、SEM顕微鏡写真に認めることができる。六角形または円形／丸形ディスクモルフォロジーであるにせよ、それぞれのモルフォロジーを有する全ての結晶が一般的なZSM-58結晶構造を有するように見えることを確認するために、X線回折（XRD）技術を使用した。

#### 【0018】

##### 構造指向剤 - メチルトロピニウム塩

多くの種類のゼオライトに関して、所望のゼオライトの形成は、構造指向剤の性質に高度に感應性である。一連の有機ハロゲン化物などの関連した構造指向剤の系統群の中でさえ、1つのハロゲン化物を他のハロゲン化物に変化させることは、合成混合物から形成された得られた結晶における有意な変更へと導くことができる。様々な実施形態において、同様の結晶を製造しながら、ヨウ化メチルトロピニウムの代わりに構造指向剤として塩化メチルトロピニウムを使用することができるということが見出された。

#### 【0019】

ヨウ化メチルトロピニウムは、以前に公開されたZSM-58合成の実施例に関して、構造指向剤として使用されていた。しかしながら、ヨウ化メチルトロピニウムは、相対的に高価な試薬である。追加的に、ヨウ化物塩は、おそらく、ヨウ化物塩前駆体によって提起されるある種の健康リスクなどのいくつかのヨウ化物塩によって示されるある種の危険のため、微孔性材料のための産業的な合成手順のために一般に好ましくない。塩化メチルトロピニウムは、より低コストの構造指向剤の選択を提供することができ、そしてそれによって、ZSM-58の生産コストを潜在的に低下することが可能である。同様の種類のZSM-58結晶を生じながら、塩化メチルトロピニウムをヨウ化メチルトロピニウムの代わりに使用することができる事が決定された。塩化メチルトロピニウムに加えて、ヨウ化メチルトロピニウムのより低コストの代替物として、メ水酸化チルトロピニウムを追

10

20

30

40

50

加的に、または代わりとして使用することができる。

**【0020】**

D D R 型ゼオライトの合成

Z S M - 5 8 は、ナトリウムなどのアルカリまたはアルカリ土類金属 (M) カチオンの供給源、任意選択的にアルミニウムの酸化物の供給源、ケイ素の酸化物の供給源、およびハロゲン化物、水酸化物または硫酸塩などのメチルトロピニウム塩の有機カチオン (R) の供給源、ならびに水を含有する反応混合物から調製することができる。例えば、Z S M - 5 8 を形成するための反応混合物は、水酸化ナトリウム (NaOH)、任意選択的にアルミン酸ナトリウム (NaAlO<sub>3</sub>)、酸化ケイ素 (典型的にSiO<sub>2</sub>)、ヨウ化メチルトロピニウム (潜在的にMTIと呼ばれる) および水 (H<sub>2</sub>O) を含むことができる。反応混合物の様々な成分のための適切な比は、下記の表Aに記載されるものを含むことができる。10

**【0021】**

**【表1】**

表 A

反応物	適切な範囲	好ましい範囲	米国特許 第4698217号 明細書(広い)	米国特許 第4698217号 明細書(狭い)
SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 または それより高い*	50-1000 (または それより高い)*	50-1000	70-500
H <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>	10-25	12-20	5-200	10-100
OH <sup>-</sup> :SiO <sub>2</sub>	0-2.0	0-1.0	0-2.0	0.1-1.0
M:SiO <sub>2</sub>	0.01-3.0	0.01-1.0	0.01-3.0	0.1-1.0
R:SiO <sub>2</sub>	0.01-2.0	0.01-0.5	0.01-2.0	0.1-0.5

\* 意図的に添加されたアルミナの供給源を含まない混合物を含む。

**【0022】**

表 A に示されるように、アルミナの供給源の意図的な添加は必要とされない。故意に添加されたアルミナが少ない、または存在しない合成混合物に関して、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比は、通常、試薬に存在するアルミニウム不純物によって決定することができる。アルミニウム含有不純物は、混合物の成分の微量 / 汚染物質量で存在してもよいが（例えば、シリカの供給源中）、そのような成分は、本明細書のアルミナの考慮される供給源ではない。30

**【0023】**

いくつか的好ましい実施形態において、Z S M - 5 8 結晶の合成のための合成混合物は、結晶形成を促進するための種結晶をさらに含むことができる。1つの選択は、所望の結晶構造に相当する種結晶を導入することである。乾燥結晶、湿潤結晶または結晶の湿潤ケーリーなどの結晶のいずれかの都合のよい種類も使用することができる。種結晶は、製造環境での使用のために結晶に通常適用されるイオン交換または他の仕上げプロセスを使用して処理されることは必ずしも必要というわけではない。40

**【0024】**

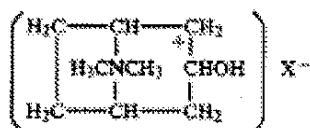
Z S M - 5 8 の結晶化は、適切な反応容器（例えば、ポリプロピレンジャーまたはTeflon（商標）ラインドまたはステンレス鋼オートクレーブ）中、静的または攪拌された条件のいずれかで実行することができる。結晶化のための温度の全体の有用な範囲は、約80 ~ 約225（例えば、約120 ~ 約175）であることができる。合成混合物が最初に形成される場合、合成混合物の温度は、いずれかの都合のよい方法で、所望の合成温度まで増加させることができる。例えば、合成混合物の温度は、所望の合成温度が達成されるまで、1時間あたり少なくとも10、例えば、1時間あたり少なくとも250

5、1時間あたり少なくとも40、または1時間あたり少なくとも75で増加させることができる。使用された温度で結晶化が生じるために十分な時間、この温度を維持することができ、例えば、約24時間から約60日にわたることができる。その後、結晶を液体から分離し、回収することができる。例えば、ZSM-58結晶を形成した後、生成物を濾過し、脱イオン(DI)水で洗浄し、そして水を除去するために適切な温度で、例えば、約100～約140で乾燥することができる。

#### 【0025】

反応混合物は、適切な酸化物を供給する材料を利用して調製することができる。そのような材料には、必ずしも限定されないが、ケイ酸ナトリウム、シリカヒドロゾル、シリカゲル、ケイ酸、沈殿リカアルミニナゾル、水酸化ナトリウム、任意選択的にアルミニン酸ナトリウム、任意選択的にアルミナおよびメチルトロピニウム塩指向剤が含まれる。ヨウ化、塩化および/または水酸化メチルトロピニウムなどのメチルトロピニウム塩は、試薬としての使用のために十分な純度での購入のために商業的に入手可能であり得る。あるいは、メチルトロピニウム塩は、橋頭位窒素における3-トロパノールの選択的メチル化によって合成されてもよい。この塩は、以下の式を有することができる。

#### 【化1】



10

20

(式中、Xは、アニオン、例えば、ハロゲン化物(例えば、ヨウ化物、塩化物、臭化物など、またはそれらの組み合わせ)、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、重硫酸塩、過塩素酸塩など、またはそれらの組み合わせである)。

#### 【0026】

反応混合物成分が2種以上の供給源によって供給されることは理解されなければならない。反応混合物は、バッチ的または連続的に調製することができる。新規の結晶質材料の結晶径および結晶化時間は、利用される反応混合物の性質および結晶化条件によって変化することができる。任意選択的に、ZSM-58結晶の合成は、約0.05重量%～約5.0重量%(例えば、約0.10重量%～約5.0重量%または約1.0重量%～約5.0重量%)の結晶質生成物の種結晶の存在によって促進することができる。

30

#### 【0027】

本発明の様々な実施形態に従って合成されるZSM-58結晶は、少なくとも約85重量%、例えば、少なくとも約90重量%、少なくとも約95重量%、または少なくとも約98重量%の純度を有することができる。純度は、結晶質生成物に存在する他の種類の結晶質モルフォロジーに対するZSM-58型モルフォロジーを有する結晶の重量%を指す。

#### 【0028】

典型的に、ゼオライト結晶は、本明細書に記載される合成混合物などの成分の合成混合物を最初に作製することによって形成することができる。この混合物は、結晶化の前に、約0.5～約4.8時間、いずれかの周囲条件で老化されていても、されていなくてもよい。有効期間、有効温度で合成混合物を加熱した後、合成混合物に形成される結晶は、濾過などによって混合物の水性環境から分離することができる。次いで、結晶を、使用前に典型的に乾燥および焼成することができる。例えば、約350～約925の温度で、約1分～約1時間、例えば、約1分～約20分間、結晶を焼成することができる。焼成温度を達成するため、結晶を加熱するためのオーブンまたは他のデバイスの温度は、1時間あたり約50、1時間あたり約100で、または他の都合のよい増加で上昇させることができる。結晶は、所望の最終焼成温度まで温度を増加させ続けることより前の期間に、(例えば、1時間ごとに、2時間ごとになど)追加される温度で任意選択的に保持されることができる。追加の加熱によって、結晶に対するダメージおよび/または結晶における

40

50

モルフォロジー変化を減少／最小化させながら、水蒸気が結晶構造から出ることができる。

#### 【0029】

追加的に、または代わりとして、結晶形成の後、いくつかの手順の1つ以上を使用して、結晶を処理することができる。1つの手順には、濾過、脱イオン（D I）水による洗浄、そして約100 ~ 約140などの水を除去するために適切な温度での結晶の乾燥が含まれる。

#### 【0030】

いくつかの形態において、DDR型結晶は、テンプレート／構造指向剤として使用された有機材料を含有することができる。触媒または吸着剤として使用する前に、有機成分の全部または一部を除去するために、そのような材料を処理することができる。これは、約250 ~ 約550の温度で、例えば、1時間～約48時間、そのような有機物含有結晶を加熱することによって都合よく実行することができる。

#### 【0031】

本発明の結晶質材料は、吸着剤または触媒として利用される場合、少なくとも部分的に脱水されることもできる。これは、酸化または不活性雰囲気（それぞれ、空気または窒素など）で、そして大気、亜大気または超大気圧で、例えば、約30分～約48時間、200 ~ 約370の範囲の温度まで加熱することによって実行することができる。脱水は、単に真空中にDDR型結晶を配置して、室温（約20 ~ 25）で実行することによっても実行できるが、十分な量の脱水を得るために長い時間が必要とされ得る。

#### 【0032】

任意選択的に、結晶は、1分～24時間、例えば、1分～20分、30分～8時間、または1時間～24時間の間、約350 ~ 約925の温度で焼成することもできる。焼成温度を達成するため、結晶を加熱するためのオーブンまたは他のデバイスの温度は、50、100または他の都合のよい増加で上昇させることができる。結晶は、所望の最終焼成温度まで温度を増加させ続けることより前の期間に、追加される温度で保持されることができる。追加の加熱によって、結晶におけるダメージおよび／またはモルフォロジー変化を減少／最小化させながら、水蒸気が結晶構造から出ることができる。

#### 【0033】

所望の範囲まで、ナトリウムカチオンなどの合成されたままの材料の最初のカチオンを、当該技術において周知の技術に従って、少なくとも部分的に、イオン交換によって他のカチオンで置き換えることができる。好ましい置換カチオンには、金属イオン、水素イオン、水素前駆体、例えば、アンモニウムイオンおよびそれらの混合物が含まれる。

#### 【0034】

様々な実施形態において、上記手順は、ナトリウムまたは他のアルカリ金属不純物の含有量を低下させるためにイオン交換手順を実行するために、修正および／または置き換えることができる。結晶を形成するために十分な時間量で合成混合物を加熱した後、合成混合物の結晶を、濾過などによって混合物の水性環境から分離することができる。次いで、分離された結晶を、水洗浄に暴露することができる。例えば、濾過された結晶は、約20 ~ 約70の温度で、水ですすぐことができる。水洗浄のために使用される水の量は、典型的に、少なくとも相当する結晶の体積であることができる。任意選択的に、水洗浄の前または後に、結晶を、アセトンの使用などの有機洗浄に暴露することもできる。有機洗浄は、約40未満などの都合のよい温度で、水と同様に少なくとも結晶の体積であることが可能な有機溶媒の体積を用いて実行することができる。水洗浄および任意の有機洗浄の後、洗浄された結晶を、洗浄流体から分離するために濾過することができる。濾過および乾燥の後、上記されたような最初の焼成を結晶に実行することができる。焼成の加熱プロフィールは、濾過された結晶をより徹底的に乾燥することができるように追加の温度値での停止を任意選択的に含むことができる。次いで、結晶を、酢酸または塩酸の1Mの溶液などの酸性水環境に暴露することができる。他の適切な酸性溶液には、ゼオライト結晶と適合性のある酸性溶液（すなわち、ゼオライトを溶解および／また脱結晶化させないも

10

20

30

40

50

の）、例えば、6.0以下、例えば5.0以下のpKa値を有する他の強酸および有機酸が含まれる。これによって、DDR型ゼオライトのアルカリ金属不純物が、酸性溶液からの水素イオンと交換することができる。交換後、結晶を、使用前に第2の時間で乾燥/焼成することができる。酸性溶液は、過剰量のイオンが、結晶中のアルカリ金属不純物との交換のために、溶液中で利用可能である限り、いずれかの都合のよい濃度を有することができる。便宜上、酸性溶液は、少なくとも約0.1M、例えば少なくとも約1.0Mの濃度を有することができる。

#### 【0035】

好ましい実施形態において、合成後、そして典型的に、焼成および/または脱水後、ゼオライト結晶を、高温で十分な時間、蒸気処理によって、または水分含有雰囲気への曝露によって処理することができる。十分な時間は、正確な高温次第であることが可能であるが、十分な時間は、少なくとも約30分、例えば、少なくとも約1時間、少なくとも約2時間、少なくとも約3時間、少なくとも約4時間、少なくとも約6時間、少なくとも約8時間、少なくとも約10時間、少なくとも約12時間、少なくとも約15時間、少なくとも約18時間、少なくとも約21時間、少なくとも約24時間、少なくとも約30時間、少なくとも約36時間、少なくとも約42時間または少なくとも約48時間であることが可能であり；追加的に、または代わりとして、十分な時間は、約168時間まで、例えば、約144時間まで、約120日まで、約96時間まで、約84時間まで、約72時間まで、約60時間まで、約48時間まで、約42時間まで、約36時間まで、約30時間まで、約24時間まで、約21時間まで、約18時間まで、約15時間まで、または約12時間までであることが可能である。そのような実施形態において、高温は、例えば、少なくとも約900°F(約482°C)、少なくとも約1004°F(約540°C)、少なくとも約1112°F(約600°C)、少なくとも約1292°F(約700°C)、少なくとも約1427°F(約775°C)、少なくとも約1562°F(約850°C)、少なくとも約1652°F(約900°C)、少なくとも約1742°F(約950°C)、少なくとも約1832°F(約1000°C)、少なくとも約1922°F(約1050°C)、または少なくとも約2012°F(約1100°C)であることが可能であり；追加的に、または代わりとして、高温は、約2372°F(約1300°C)まで、例えば、約2192°F(約1200°C)まで、約2102°F(約1150°C)まで、約2012°F(約1100°C)まで、約1922°F(約1050°C)まで、約1832°F(約1000°C)まで、または約1742°F(約950°C)まで、約1652°F(約900°C)まで、または約1562°F(約850°C)までであることが可能である。

#### 【0036】

1つの例示的な実施形態において、例えば、特に、あるとしても最小の、ゼオライト結晶の二酸化炭素吸着容量に及ぼす影響との比較において、ゼオライト結晶のメタン拡散率を選択的に低下させるために、ロータリー式焼成装置において蒸気処理を実行することができる。ロータリー式焼成装置において、蒸気は、雰囲気の約10体積%～約100体積%、例えば、約20体積%～約80体積%、約25体積%～約75体積%、約30体積%～約70体積%、約35体積%～約65体積%または約40体積%～約60体積%を構成することができる。追加的に、または代わりとして、ロータリー式焼成装置において、焼成は、所望の温度（および/または所望の温度範囲）において、適切な期間で、例えば、約1分～約10時間、約10分～約4時間、約15分～約2時間、約25分～約1時間または約30分～約45分で実行することができる。

#### 【0037】

ほとんどの実施形態において、蒸気処理された結晶は、有利には比較的低レベルのフレームワークアルミニウム（例えば、少なくとも3000、例えば、少なくとも約4000、少なくとも約5000、少なくとも約7500または少なくとも約10000のSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を示し；追加的に、または代わりとして、蒸気処理された結晶は、故意に添加されたアルミニウムの供給源を含有しない合成混合物から生じることが可能であり、かつゼオライト内部細孔表面中、ゼオライトの外部表面上、またはゼオライトフレーム

10

20

30

40

50

ワーク構造中にアルミニウムを故意に添加するために設計された後処理を有さないことが可能である)を有することが可能であり、かつ/あるいは、有利には、H-形(すなわち、酸型または活性型)であることができるか、または少なくとも、ゼオライトの細孔内にアルカリもしくはアルカリ土類(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムまたはそれらの組合せ)イオンの存在が実質的でない(例えば、1000 ppm未満、750 ppm未満、500 ppm未満、400 ppm未満、300 ppm未満、200 ppm未満または100 ppm未満)形態であることが可能である。

#### 【0038】

しかしながら、蒸気処理されるゼオライト結晶が、より比較的低レベルのフレームワークアルミニウム(例えば、3000未満、例えば、約2500未満、約2000未満、約1500未満、約1000未満、約750未満、約500未満、約250未満または約150未満の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比を示す)を示す実施形態において、例えば、フレームワークアルミニウム原子を移動させることによって、および熱/蒸気がその他の場合には焼鈍しすることができる場合よりも多くの亀裂/欠陥が形成することによって、潜在的により多くの欠陥を形成する蒸気処理のため、蒸気処理条件における高温での十分な時間がより長くなり、かつ/または温度がより高くなる必要があり得る。

#### 【0039】

追加的に、または代わりとして、蒸気処理された結晶は、有利には、以下の特性:その他は同一であるが、蒸気処理されていない結晶の $\text{CH}_4$ 拡散率の95%以下(例えば、90%以下、85%以下、80%以下、75%以下、70%以下、65%以下、60%以下、55%以下、50%以下、45%以下、40%以下、35%以下、または30%以下)の $\text{CH}_4$ 拡散率;その他は同一であるが、蒸気処理されていない結晶の $\text{N}_2$  BET表面積の少なくとも85%(例えば、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも94%、少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも97%、少なくとも98%、または少なくとも99%)の $\text{N}_2$  BET表面積、および任意選択的に、その他は同一であるが、蒸気処理されていない結晶の $\text{N}_2$  BET表面積の110%まで(例えば、108%まで、106%まで、105%まで、104%まで、103%まで、102%まで、101%まで、または100%まで)の $\text{N}_2$  BET表面積;約100における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない結晶の平衡 $\text{CO}_2$ 吸着容量の少なくとも80%(例えば、少なくとも83%、少なくとも86%、少なくとも88%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも94%、または少なくとも95%)、および任意選択的に、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない結晶の平衡 $\text{CO}_2$ 吸着容量の105%まで(例えば、104%まで、103%まで、102%まで、101%まで、100%まで、99%まで、98%まで、97%まで、96%まで、95%まで、94%まで、93%まで、92%まで、91%まで、または90%まで)の平衡 $\text{CO}_2$ 吸着容量;ならびに約400における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない結晶の平衡 $\text{CO}_2$ 吸着容量の少なくとも80%(例えば、少なくとも83%、少なくとも86%、少なくとも88%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも94%、または少なくとも95%)、および任意選択的に、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていない結晶の平衡 $\text{CO}_2$ 吸着容量の105%まで(例えば、104%まで、103%まで、102%まで、101%まで、100%まで、99%まで、98%まで、97%まで、96%まで、95%まで、94%まで、93%まで、92%まで、91%まで、または90%まで)の平衡 $\text{CO}_2$ 吸着容量の1つまたはそれ以上を有する。

#### 【0040】

ゼロレンジスクロマトグラフィー技術:

本発明で使用されるゼオライト結晶におけるメタンの拡散率は、ゼロレンジスクロマトグラフィーによって測定された。この技術は、濃度勾配の存在下における固体吸着剤からの気体吸着物の脱着の速度を測定するために使用された。本発明において、メタンは吸着

10

20

30

40

50

物として使用され、そして D D R フレームワーク型ゼオライトは吸着剤 / 試料として使用された。Z L C プロセスは、同一温度および全圧力で実行される 2 つのステップ： i ) その間に、気体吸着剤がゼオライトの微小孔に吸着される、充填ステップとも呼ばれる、吸着ステップ（吸着ステップは、気体と吸着された吸着物相との間で平衡を達成するために十分長くなければならない）と； ii ) その間に吸着物が不活性ガス流においてゼオライトから脱着される、バージステップとも呼ばれる、脱着ステップとを含む。排ガス中の吸着物濃度をガス分析器で監視することができ、そして吸着物の拡散速度を、バージステップ間の時間の関数として、吸着物の濃度プロフィールから算出することができる。バージガスの流速は、吸着剤の表面から、ならびに吸着剤結晶間の空隙体積からの吸着物ガスの急速除去を可能にするために十分高いべきである。この効率的な試料ページの結果として、吸着剤を通しての吸着物の拡散が濃度勾配の存在下で生じ、かつ輸送拡散率の測定をもたらすことが可能である。結果的に、本実験で測定される吸着物濃度プロフィールから決定される拡散率は、ゼオライト微小孔内の吸着物の物質移動速度によって決定可能である。10

Z L C 測定における 1 つの鍵となる様態は、熱および外部物質移動の影響を最小化するために、比較的小さい試料量の使用であることができる。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 装置：

図 1 は、吸着物の相の充填の間に、ヘリウム中約 10 % メタンの吸着物（青実線）および約 100 % ヘリウムのバージガス（赤実線）の流路を示す、Z L C 装置の概略図を示す。20  
吸着物およびバージガスの流速は、マスフロー制御装置（M F C ）によって制御された。2 つのガス流体は、切換バルブの 2 つの吸気口に連結された。（青実線で示される）吸着物の相の充填の間に試料が吸着物ガスに暴露されるのを可能にするために、吸着物を含有する試料セルとも呼ばれる試料ホルダーを、切換バルブの下流に配置した。参照セルとも呼ばれる別の同等の試料ホルダーは、非多孔性石英で充填され、そして切換バルブの下流のバージラインに配置された。参照セルの目的は、試料およびバージラインにおける等しい背圧の確立を補助することであった。

#### 【 0 0 4 2 】

試料セルから流出物および切換バルブからのヘリウムバージラインのアウトレットは、それぞれ、背圧調整器（B P R ）に連結された。B P R は、吸着物とバージラインにおいて等しい圧力を確立するために設定された。試料ラインにおける圧力、ならびに試料およびバージライン間の圧力差は、圧力計によって監視した。分離流体は、試料セルの流出物から誘導され、吸着物ガス濃度の分析のための質量分析計（M S ）に向けられた。吸着物およびバージガス流体は、両方とも、サワーガス（例えば、C O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S など、およびそれらの組合せ）の除去のために、スクラバーに送られた。切換バルブおよび試料セルは、高温で実験を実行するために、ガスクロマトグラフ（G C ）の加熱部分に収納された。吸着および平衡ステップの後、切換バルブを出るガスの流れは、位置 1（吸着ステップ）から位置 2（脱着ステップ）へ切換バルブを回転させることによって交換された。位置 2 では、ヘリウムバージガスが試料セル上を流れるように設定され、吸着剤から吸着物ガスが除去された。30

#### 【 0 0 4 3 】

##### 結晶径分布の制御

興味深い結晶モルフォロジーを促進することに加えて、種結晶の使用は、結晶径の改善された均一性を有する Z S M - 5 8 結晶の合成を促進することもできる。試料中の結晶の径分布は、体積の関数として結晶の径分布を決定するために、H o r i b a （商標）光散乱検出器を使用するなどの光散乱によって決定することができる。本明細書に記載される径分布において、径分布は、約 1 μm 径の一連のビンとして表すことができる。

#### 【 0 0 4 4 】

本明細書に記載される合成方法のための改善された径分布は、いくつかの要因に基づいて定義することができる。第 1 に、体積と関連する径分布のプロットは、好ましくは、シングルピークを示すモノモーダルであることができる（例えば、バイモーダルまたはマル40

10

20

30

40

50

チモーダルではない)。本明細書に説明に関して、径分布は、径分布プロットの2つの別々のピークが、2.5%より高いピーク体積パーセントを有する場合、バイモーダルであると考えられ、したがって、ピークが1つのみ存在し、その体積パーセントが2.5%より高い場合、モノモーダルであると考えられる。もう1つの好ましい特徴は、体積分布の主な(あるいは唯一の)ピークのピーク高さが、結晶体積の少なくとも10%に相当することである。言い換えると、体積分布のピークに相当する1μmビンは、結晶体積の少なくとも10%に相当する結晶を含むことができる。第3の好ましい特徴は、全体の結晶体積の10%未満が、5μm未満の代表径を有する結晶に相当することである。

#### 【0045】

さらに別の潜在的特徴は、主なピークの幅が関与することができる。Horiba(商標)プロットにおいて、軸は結晶径の対数に相当することができ、そのプロット様式は、主なピークに関してほぼガウス形の外観をもたらすことができる。ガウス型形状を特徴づけることの1つ方法は、最大高さの半分におけるピークの全幅(半値全幅)に基づくことができる。そのような半値全幅の測定は、しばしば、対数スケール幅に相当することができるが、線形スケールで表される幅を、ピークの両側での高さ値に基づいて誘導することができる。いくつかの実施形態において、半値全幅の差異は、ほぼピークの最大高さまたはそれ未満であることができる。例えば、結晶径の仮定的Horiba(商標)プロットは、17μmの結晶径においてピークを有することができる。ピーク高さの半分で、結晶径値は、それぞれ、12μmおよび26μmであることができ、これによって、14μmの最大半量における結晶径の差異がもたらされ、これはピークにおける結晶径未満である。なお、「狭い」結晶径分布のためのこの定義は、最も共通の結晶径増加のための径値として比例することに留意すべきである。

10

20

#### 【0046】

##### 他の実施形態

追加的に、または代わりとして、本発明は以下の実施形態の1つまたはそれ以上を含むことができる。

#### 【0047】

実施形態1. 結晶質DDRフレームワーク型材料を形成することが可能であり、水、酸化ケイ素、アルカリまたはアルカリ土属水酸化物、およびメチルトリピニウム塩構造指向剤を含んでなり、約0.01～約1.0の酸化ケイ素と水酸化物との比率、約0.01～約2.0の酸化ケイ素とアルカリおよびアルカリ土類金属と比率、約0.01～約2.0の酸化ケイ素と構造指向剤との比率、ならびに混合物の重量に対して少なくとも約0.05重量%の種結晶を有する、反応混合物を形成するステップと；反応混合物からDDRフレームワーク型結晶を回収し、任意選択的にそれらを脱水および/または焼成するステップと；回収された(ならびに任意選択的に脱水および/または焼成された)DDRフレームワーク型結晶を、N<sub>2</sub>BET表面積およびメタン拡散率を有するそれらのH-型、あるいはその内部細孔が、その中にアルカリまたはアルカリ土属イオンの存在を実質的に有さない形態(集合的に、「H-型」)に変換するステップと；以下の特性：その他は同一であるが、蒸気処理されていないH-型DDRフレームワーク型結晶のCH<sub>4</sub>拡散率の95%以下のCH<sub>4</sub>拡散率；その他は同一であるが、蒸気処理されていないH-型DDRフレームワーク型結晶のN<sub>2</sub>BET表面積の85%～110%のN<sub>2</sub>BET表面積；約100における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていないH-型DDRフレームワーク型結晶の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量の80%～105%の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量；および約400における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていないH-型DDRフレームワーク型結晶の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量の80%～105%の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量の1つまたはそれ以上を達成するために、426～1100の温度において、約30分～約48時間の時間で、場合によりロータリー式焼成装置で、H-型DDRフレームワーク型結晶に蒸気処理をするステップとを含んでなる、DDRフレームワーク型ゼオライトを合成する方法。

30

40

#### 【0048】

50

実施形態 2 . 反応混合物が、約 1 2 ~ 約 2 5 の水と酸化ケイ素との比率および約 0 . 0 1 ~ 約 1 . 0 の酸化ケイ素と構造指向剤との比率を有し、かつ回収された D D R フレームワーク型結晶が、頂点間の距離および端縁間の距離の比率である 1 . 1 以下の軸比率を有し、深さ寸法が、頂点間の距離および端縁間の距離より短い、実施形態 1 の方法。

## 【 0 0 4 9 】

実施形態 3 . 軸比率が 1 . 0 5 以下である、実施形態 2 の方法。

## 【 0 0 5 0 】

実施形態 4 . Z S M - 5 8 結晶の 1 0 体積 % 未満が約 5  $\mu\text{m}$  以下の代表径を有する、実施形態 2 または実施形態 3 の方法。

## 【 0 0 5 1 】

実施形態 5 . 反応混合物が、約 0 . 0 1 ~ 約 1 . 0 の酸化ケイ素とアルカリまたはアルカリ土類金属との比率を有し、かつ回収された D D R フレームワーク型結晶が、単峰形の体積対結晶径分布を有し、D D R フレームワーク型結晶の 1 0 体積 % 未満が約 5  $\mu\text{m}$  以下の代表径を有し、体積対結晶径分布のピークの結晶径が約 1 5  $\mu\text{m}$  ~ 約 4 0  $\mu\text{m}$  であり、かつ 1  $\mu\text{m}$  ピン幅を有する体積対結晶径プロットのピーク高さが少なくとも約 1 0 体積 % である、実施形態 1 の方法。

## 【 0 0 5 2 】

実施形態 6 . 反応混合物が、反応混合物の全重量に基づき、約 0 . 0 5 重量 % ~ 約 5 . 0 重量 % の種結晶、例えば、約 0 . 0 5 重量 % ~ 約 1 . 0 重量 % の種結晶をさらに含んでなる、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 3 】

実施形態 7 . 構造指向剤が塩化メチルトロピニウムであり、かつ D D R フレームワーク型結晶が Z S M - 5 8 を実質的に含んでなる、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 4 】

実施形態 8 . 反応混合物が、D D R フレームワーク型結晶の形成の間、約 1 2 0 ~ 約 1 7 5 の温度に保持される、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 5 】

実施形態 9 . 深さ寸法と端縁間の距離との比率が約 0 . 9 以下である、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 6 】

実施形態 1 0 . 反応混合物が、約 1 2 ~ 約 2 5 、例えば、約 1 2 ~ 約 2 0 の水と酸化ケイ素との比率を有する、実施形態 5 ~ 9 のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 7 】

実施形態 1 1 . 単峰形の体積対結晶径分布が、ピーク高さの半分に相当する体積における結晶径間の差異が、ほぼピークの結晶径以下である体積対結晶径分布をさらに含んでなる、実施形態 5 ~ 1 0 のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 8 】

実施形態 1 2 . 回収された D D R フレームワーク型結晶が、頂点間の距離および端縁間の距離の比率である 1 . 1 以下の軸比率を有し、深さ寸法が、頂点間の距離および端縁間の距離より短い、実施形態 5 ~ 1 1 のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 5 9 】

実施形態 1 3 . 反応混合物がアルミナ供給源をさらに含んでなる、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 6 0 】

実施形態 1 4 . 反応混合物が、少なくとも 3 0 0 0 ( 例えば、少なくとも約 4 0 0 0 、少なくとも約 5 0 0 0 、少なくとも約 7 5 0 0 または少なくとも約 1 0 0 0 0 ) の S i O<sub>2</sub> : A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を有する、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

## 【 0 0 6 1 】

実施形態 1 5 . 蒸気処理が、約 9 0 0 ~ 約 1 1 0 0 ( 例えば、約 9 5 0 ~ 約 1 1 0 0 、約 9 7 5 ~ 約 1 1 0 0 、または約 1 0 0 0 ~ 約 1 1 0 0 ) の温度で、約

10

20

30

40

50

3.5 体積% ~ 約 6.5 体積% の蒸気を含んでなる雰囲気において、多くとも 6.0 E - 13 m<sup>2</sup> / 秒、例えば、多くとも 5.5 E - 13 m<sup>2</sup> / 秒または多くとも 5.0 E - 13 m<sup>2</sup> / 秒のメタン拡散率を達成するために、ロータリー式焼成装置において実行される、上記実施形態のいずれか 1 つの方法。

**【実施例】**

**【0062】**

比較例 A (米国特許第 4,698,217 号明細書から)

米国特許第 4,698,217 号明細書のいくつかの実施例は、ZSM-58 の合成を記載するために提供される。表 B は、この従来技術の発表における実施例に基づく反応条件を示す。これらの合成条件は、本明細書に提供された、改善された結晶合成条件との比較のために試験された。表 B は、構造指向剤 (SDA) としてヨウ化メチルトリピニウムを含む合成混合物を記載する。アルミニウムの (酸化物の) 供給源は反応混合物に含まれるが、種結晶は含まれなかった。この実施例の H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> 比は 40 であった。この実施例のための結晶形成の温度は、攪拌速度が 400 rpm である時、160 であった。4 日後、約 1 μm の相対的に均一な平均径を有する結晶が製造された。

**【0063】**

**【表 2】**

表 B - 比較合成混合物

反応物	比較例 A
SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比(モル)	60-300
H <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> 比(モル)	40
OH <sup>-</sup> :SiO <sub>2</sub> 比(モル)	0.3-0.4
Na:SiO <sub>2</sub> 比(モル)	0.3-0.4
SDA:SiO <sub>2</sub> 比(モル)	0.25
種結晶の重量% (種結晶のグラム/スラリーの重量%)	0
平均結晶径, μm (SEM)	約 1

10

20

30

40

**【0064】**

比較例 B ~ H

いくつかの追加の実施例は、2013年11月8日出願の同時係属の米国特許出願第 14/074,881 号明細書において、その中では実施例 1 ~ 7 として見出すことができる。表 C は、この従来技術の発表における実施例に基づく反応条件を示す。これらの合成条件は、本明細書に提供された、改善された結晶合成条件との比較のために試験された。表 C は、構造指向剤 (SDA) としてヨウ化メチルトリピニウム (実施例 1 ~ 4) または塩化メチルトリピニウム (実施例 5 ~ 7) を含む合成混合物を記載する。これらの反応混合物には、アルミニウムの (酸化物の) 供給源は含まれないが、種結晶は、以下に示す様々な量で含まれた。この実施例の H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> 比は約 47 または約 12 ~ 19 のいずれかであった。この実施例のための結晶形成の温度は、実施例 1 および実施例 5 ~ 6 に関しては約 160 、そして実施例 2 ~ 4 および実施例 7 に関しては約 160 であった。約 10 ~ 25 μm の相対的に均一な平均径を有する結晶が製造された。

**【0065】**

## 【表3】

表C - さらなる比較合成混合物

反応物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
H <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> 比(モル)	約 47	約 47	約 19	約 12	約 47	約 19	約 19
OH <sup>-</sup> :SiO <sub>2</sub> 比(モル)	約 0.11						
Na:SiO <sub>2</sub> 比(モル)	約 0.11						
SDA:SiO <sub>2</sub> 比(モル)	約 0.25	約 0.25	約 0.21	約 0.21	約 0.25	約 0.13	約 0.13
種結晶の重量% (種結晶のグラム/スラリーの重量%)	約 0.1%	約 0.1%	約 0.3%	約 0.4%	約 0.1%	約 0.2%	約 0.2%
ピーク結晶径, μm (Horiba 光散乱)	約 20	約 26	約 20	約 17	-	-	-
一般的なモルフォロジー (SEM)	六角形	六角形	丸形	丸形	六角形	丸形	丸形
軸比	約 1.2	約 1.2	約 1.0	約 1.0	約 1.2	約 1.0	約 1.1

## 【0066】

実施例1～29

チューブ炉スチーマーは、約 0.8 ml / 分の水で飽和させた空気の存在下で、以下の表Dに記載される温度でラインアウトされた。蒸気処理チューブに、それぞれ、約 1～40 グラムのZSM-58 結晶を保持する試料るつぼを挿入した。試料は、表Dに概説されるような様々な時間で採取された。ZSM-58 結晶の複数の形態が評価された。

## 【0067】

実施例1、12、18、20 および 22において記載される親(比較)試料は、全シリカZSM-58 結晶のプロトン型(本明細書においてH-[Si]ZSM-58 または単にH-ZSM-58と示される)であった。これは、2013年11月8日出願の同時係属の米国特許出願第14/074881号明細書に概説されるように調製された。実施例24において記載される親(比較)試料は、フレームワークアルミニウムを含有するZSM-58 のプロトン型(本明細書においてH-[Al]ZSM-58と示される)であった。これらの6つの親試料のいずれも蒸気処理することによって、メタン拡散率の低下をもたらすように見えた。理論によって束縛されることはないが、これは、例えば、シラノール基を焼鈍しすることによって、ゼオライトフレームワークにおける軽微な亀裂および/または欠陥を蒸気焼鈍しすることに起因していると考えられた。蒸気処置後の結果は、表Dに示される。

## 【0068】

実施例8～11の試料に関して、CH<sub>4</sub> 拡散率を説明することができなかったことは、注目に値する。この理由は確かではあり得ないが、それは、厳密な/正確な拡散率を算出するための本明細書に記載されるZLC論を不可能にするのに十分な結晶を歪めると考えられる蒸気処理の過酷さに起因した。

## 【0069】

実施例24～27は、フレームワークアルミニウムを含有するZSM-58 結晶の蒸気処理を記載する。実施例25において、比較的穏やかな蒸気処理条件は、理論によって束縛されることはないが、拡散率の増加をもたらすようであり、それは、比較的穏やかな蒸気処理条件でさえ、フレームワーク中のAlが移動し、欠陥を開口し、そしてCH<sub>4</sub> 拡散率の増加という望ましくない結果に達する原因になるように見えたと考えられた。再び、理論によって束縛されることはないが、そのような欠陥が、次いで、より長い間蒸気処理時間のより厳しい条件において焼き鈍しされ、それによって、穏やかであっても、CH<sub>4</sub> 拡散率を低下させると考えられる。

## 【0070】

実施例28および29は、焼成されたが、イオン交換されておらず、もともと存在する

10

20

30

40

50

Na カチオンが、ゼオライトの細孔内にお存在した結晶の蒸気処理を評価した（本明細書において Na - [ Si ] ZSM - 58 または単に Na - ZSM - 58 と示された）。実施例 28 および 29 に示すように、比較的低温度（約 436<sup>°</sup>C）でさえ、結晶のナトリウム型に蒸気処理することによって、メタン拡散率に対する悪影響を有するよう見えた。加えて、N<sub>2</sub> BET 吸着を通して測定される表面積の損失によって示されるように、Na 含有結晶に蒸気処理することによって、結晶完全性が悪化するよう見えた。再び、理論によって束縛されることなく、これは、次いで、含まれなくなり、NaOH を形成する、Na イオンを溶媒和させる蒸気に起因していた。これは、ケイ酸塩を溶解することが知られている。この論理に従い、この溶解は、部分的に結晶を溶解することによって、および / またはより急速な拡散 / 拡散率を可能にする結晶における亀裂を増加させることによって、表面積を減少させたと考えられている。10

#### 【 0071 】

メタン拡散率に加えて、N<sub>2</sub> BET 法を使用して表面積分析を実行し、そして平衡 CO<sub>2</sub> (吸着) 容量実験を実行した。両分析は、標準プロトコルを使用する標準技術である。CO<sub>2</sub> 容量実験に関して、容量分析の前に、蒸気処理される結晶は、2 つの異なる前処理温度（約 100<sup>°</sup>C および 約 400<sup>°</sup>C）を受けた。これらの分析の結果を下記の表 D に示す。表 D に示す試料のメタン拡散率は、蒸気処理によって減少する傾向があるが、N<sub>2</sub> BET 表面積も平衡 CO<sub>2</sub> 吸着容量も、ほとんどの試料に関して有意に不利益に影響を受けなかつたことは、注目に値する。これは、ゼオライトフレームワーク上の蒸気処理後の有意な有害な影響が欠如することを示すように見えた。20

#### 【 0072 】

その傾向に対する例外は、実施例 11 および 28 であった。実施例 11 は、約 24 時間、約 1100<sup>°</sup>C で蒸気処理された試料であったが、これは高度に厳しい条件であると考えられ、そのような厳しい処理の結果として、表面積の損失があったことは驚きではなかつた。Na - 型結晶、実施例 28 に蒸気処理することの影響は、上記で検討された。

#### 【 0073 】

【表4】

表D - 実施例1~29の特性

実施例	蒸気処理 温度, °C	蒸気処理時間, 時間	CH <sub>4</sub> 拡散率, m <sup>2</sup> /秒	BET-全, m <sup>2</sup> /g	CO <sub>2</sub> 容量, 100°C 前処理, mmol/g	CO <sub>2</sub> 容量, 400°C 前処理, mmol/g
1	H-ZSM-58	0	約 9.8E-13	約 453	約 1.57	約 1.50
2	900	約 3	約 5.60E-13	約 477	約 1.47	約 1.34
3	900	約 12	約 4.60E-13	約 445	約 1.48	約 1.44
4	900	約 24	約 3.30E-13	約 456	約 1.46	約 1.40
5	1000	約 3	約 2.30E-13	約 465		約 1.42
6	1000	約 12	約 1.14E-13	約 446	約 1.36	約 1.39
7	1000	約 24	約 1.01E-13	約 427	約 1.29	約 1.35
8	1000	約 12	該当なし	約 411		
9	1100	約 3	該当なし	約 434	約 1.40	約 1.37
10	1100	約 12	該当なし		約 1.27	約 1.25
11	1100	約 24	該当なし	約 294	該当なし	該当なし
12	H-ZSM-58	0	約 1.05E-12	約 453		
13	540	約 12	約 8.5E-13	約 476		
14	540	約 24	約 6.7E-13	約 442		
15	600	約 3	約 7.2E-13	約 465		
16	600	約 12	約 6.60E-13	約 435		
17	600	約 24	約 4.99E-13	約 471		
18	H-ZSM-58	0	約 8.1E-13	約 436	約 1.54	約 1.49
19	850	約 12	約 4.80E-13	約 438	約 1.42	約 1.40
20	H-ZSM-58	0	約 1E-12	約 429	約 1.39	約 1.37
21	850	約 12	約 3.40E-13	約 430	約 1.38	約 1.38
22	H-ZSM-58	0	約 9E-13	約 443	約 1.5	約 1.6
23	850	約 12	約 3.90E-13	約 448		
24	H-[Al] ZSM-58	0	約 9.7E-13	約 394	約 1.79	約 1.78
25	600	約 3	約 1.40E-12	約 420	約 1.48	約 1.47
26	600	約 12	約 7.80E-13	約 425	約 1.54	約 1.50
27	600	約 24	約 7.80E-13	約 418	約 1.48	約 1.43
	Na-ZSM-58					
28	426	約 2	該当なし	約 304	該当なし	該当なし
29	540	約 1	該当なし	約 450	該当なし	該当なし

## 【0074】

## 実施例30 - ZLC実験

30mgのZSM-58試料および約50mgの石英を、それぞれ、試料セルおよび参考セルに充填した。試料は、試料から物理吸着された水を除去するために、約10ml/分の流速の約100%ヘリウムの流れにおいて、約200で約2時間脱気した。その後、試料を約30で約1~2時間、約10ml/分のヘリウム中約10%メタンの流れに暴露した。この期間、吸着物メタンは、ZSM-58試料によって吸着された。試料ラインの全圧力は約1.7 barg(約10psig)で安定され、そして試料および基準線の間の圧力差異は約1mbarまで低下した。

## 【0075】

ZLC実験の間のメタン濃度は、MSによって検出され、そしてメタンシグナル(m/e 16)は、ZSM-58試料を使用する典型的なZLC実験に関して、実行1および実行2として図2に示される。シグナル記録は、ガス交換の約2分前の充填ステップの間に開始された。充填期間の最後約2分にわたって見られる一定のメタンシグナルは、安定性条件が達成され、そしてメタン分圧が平衡されたことを示すように見えた。試料ライン

10

20

30

40

50

においてヘリウム流に交換すると即座に、メタンは試料ラインおよび試料セルから一掃され、MSによって検出されるメタンシグナルの低下がもたらされた。メタンシグナルは、第1のバルブ切換の約5分後、ベースラインに達した。第1のバルブ切換の約6分後、バルブは、試料上へメタンを再吸着するため、位置1に戻された。吸着が完了した後、メタンシグナルは、その最初の強度に戻るよう見えた。上記の実験は、吸着/脱着プロセスのリバーシブルを評価するために繰り返された。2つの連続的な実行が図2に示される。

## 【0076】

## 評価

データ評価のために、バックグラウンドメタンシグナルを最初に決定し、全トレースから差し引かれた。メタンバックグラウンドは、メタンが試料から完全に脱着した第1のバルブ切換の後、約280秒および約340秒の間で平均MSシグナルとして定義された。バルブ切換前の初期シグナル、 $c(0)$ は、第1のバルブ切換の前およびバックグラウンドの減算の後のメタンシグナル約60秒の平均から決定した。時間軸は、第1のバルブ切換における実験的時間を時間ゼロに設定することによって、その後再定義された。シグナル、 $c(t)$ は、初期シグナル強度、 $c(0)$ によって、その後規格化された。比率 $c(t)/c(0)$ は、図3で示すように時間の関数として対数化され、プロットされた。

## 【0077】

このデータは、D. Ruthven in Zeolites, 1988, 8, 40-45によって記載される理論を使用して評価された。

## 【0078】

方程式1は、パラメーターL、 $D$ およびRの関数として、 $c(t)/c(0)$ 間の関係を説明する。

## 【数1】

$$\ln\left(\frac{c(t)}{c_0}\right) = \ln\left(2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_n^2 Dt / R^2)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]}\right) \quad (1)$$

式中、 $c(t)$ は、時間tにおける吸着物の濃度を表し； $c(0)$ は、（第1のバルブ切換の前）の吸着剤の初期の濃度を表し； $D$ は、吸着物拡散率を表し； $R$ は、結晶半径を表し；そして、パラメーターLは、下記の方程式2で定義され：

## 【数2】

$$L = \frac{FR^2}{3KVD} \quad (2)$$

式中、Fは、吸着物ガスの流速を表し；Kは、ヘンリーの定数を表し；Vは、試料体積を表し；かつDおよびRは、方程式1におけるものと同一である。

## 【0079】

L、D、Kおよびの値は、VおよびRが入力パラメーターである方程式1を使用する図3における実験曲線の最小二乗法から得られた。

## 【0080】

## 実施例31 - ロータリー式焼成装置実験

本実施例において、親ZSM-58結晶（試料31A）は、2013年11月8日出願の同時係属の米国特許出願第14/074881号明細書に概説されるように調製された実施例1、12、18、20および22に記載されるものと同様に製造された。これらの結晶は、約900°F（約482°C）の窒素雰囲気において、ロータリー式焼成装置において焼成された。ロータリー式焼成装置は、テンプレート/構造指向剤を少なくとも部分的に（および典型的に実質的に完全に）分解するため、およびロータリー式焼成装置において安全でないVOC積載雰囲気を形成することなく熱酸化剤燃焼ガスにおけるVOCを低下させるための、商業的な熱酸化剤の代替である。いずれの残留有機物/炭素（典型的に約2~3重量%）も、極めて低い炭素含有量（約0.1重量%以下）を達成するために、約1000°F（約538°C）におけるロータリー式焼成装置における第2の焼成ステ

10

20

30

40

50

ップにおいて分解／除去することができる。この二重焼成型は、試料31Bによって表される。次いで、焼成された結晶は、酸溶液対結晶の約5 / 1 w / w比を利用する少なくとも2回の連続交換において、約80 °において、約0.1N HCl溶液を用いてイオン交換した。その後、結晶を脱イオン水で洗浄／すすぎ、そして約250 °F (約121 °C)のオーブンで一晩乾燥した。この交換および乾燥型は、試料31Cによって表される。

#### 【0081】

次いで、これらの試料を、約60体積%の蒸気（水蒸気）を含んでなる雰囲気において、約1000 °、約1075 °および約1150 °の温度で蒸気処理した。これらの蒸気処理された結晶型は、それぞれ、試料31D、31Eおよび31Fによって表される。他の交換および乾燥結晶は、約900 °、約975 °、約1025 °および約1050 °の温度で、約40体積%の蒸気（水蒸気）の雰囲気において蒸気処理し、これは、それぞれ、試料31G、31H、31Kおよび31Lによって表される。他の交換および乾燥結晶は、約1000 °の温度で、約37体積%の蒸気（水蒸気）の雰囲気において蒸気処理し、これは、試料31Jによって表される。

#### 【0082】

表E～Fは、試料31A～Lに対して測定された詳細な特性を示す。試料31Jおよび31Lは、ZLCによって測定されるそれらの比較的低いメタン拡散率のため、およびそれらの相対的なCO<sub>2</sub>容量が同時にあまり実質的な減少を示さないという事実のため、CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub>分離に関して最も有望性を示すように見えた。

#### 【0083】

## 【表5】

表 E-F - 実施例 31 試料の特性

試料	蒸気処理 温度, °C	雰囲気中の 蒸気の 体積%	ZSA/MSA による BET, m <sup>2</sup> /g	CO <sub>2</sub> 容量, 100°C 前処理, mmol/g	CO <sub>2</sub> 容量, 400°C 前処理, mmol/g	ZLC - CH <sub>4</sub> 拡散率, m <sup>2</sup> /秒
31A	該当なし	-				
31B	該当なし	-		約 1.72	約 1.75	
31C	該当なし	-	約 430/約 19		約 1.57	約 1.5E-12
31D	約 1000	約 60	約 360/約 8	約 1.28	約 1.29	
31E	約 1075	約 60	約 370/約 6	約 1.3	約 1.29	
31F	約 1150	約 60	約 200/約 8	約 0.62	約 0.62	
31G	約 900	約 40	約 430/約 20	約 1.51	約 1.48	約 9.0E-13
31H	約 975	約 40	約 430/約 15			
31J	約 1000	約 37	約 420/約 16	約 1.41	約 1.44	約 4.2E-13
31K	約 1025	約 40		約 1.43	約 1.41	
31L	約 1050	約 40	約 440/約 16	約 1.47	約 1.44	<約 5.0E-13

試料	蒸気処理 温度, °C	雰囲気中の 蒸気の 体積%	Horiba Dp10 (粒径), ミクロン	Horiba Dp50 (粒径), ミクロン	Horiba Dp90 (粒径), ミクロン	微小孔 体積, cc/g
31A	該当なし	-	約 11.4	約 24.0	約 36.7	
31B	該当なし	-	約 10.2	約 24.5	約 33.6	
31C	該当なし	-	約 9.3	約 23.9	約 33.9	約 0.17
31D	約 1000	約 60	約 9.7	約 28.2	約 43.4	約 0.14
31E	約 1075	約 60	約 9.9	約 28.0	約 49.8	約 0.15
31F	約 1150	約 60	約 13.8	約 36.4	約 128	約 0.08
31G	約 900	約 40	約 9.5	約 29.4	約 39.1	約 0.17
31H	約 975	約 40				約 0.17
31J	約 1000	約 37	約 9.5	約 27.5	約 37.5	約 0.17
31K	約 1025	約 40				
31L	約 1050	約 40				約 0.17

## 【0084】

本発明は特定の実施形態に関して記載されたが、それは限定されない。特定の条件下での作業のための適切な変更 / 修正は、当業者に明白であろう。したがって、以下の請求項が、全てのそのような変更 / 修正を本発明の真の精神 / 範囲に含まれるものとして包含するように解釈されることが意図される。

本明細書には、下記の形態が含まれる。

1.

結晶質 D D R フレームワーク型材料を形成することが可能であり、水、酸化ケイ素、アルカリまたはアルカリ土属水酸化物、およびメチルトロピニウム塩構造指向剤を含んでなり、約 0.01 ~ 約 1.0 の酸化ケイ素と水酸化物との比率、約 0.01 ~ 約 2.0 の酸化ケイ素とアルカリおよびアルカリ土類金属との比率、約 0.01 ~ 約 2.0 の酸化ケイ素と構造指向剤との比率、ならびに混合物の重量に対して少なくとも約 0.05 重量 % の種結晶を有する、反応混合物を形成するステップと；

前記反応混合物から D D R フレームワーク型結晶を回収し、任意選択的にそれらを脱水および / または焼成するステップと；

前記回収された（ならびに任意選択的に脱水および / または焼成された） D D R フレームワーク型結晶を、N<sub>x</sub> B E T 表面積およびメタン拡散率を有するそれらの H - 型、あるいはその内部細孔が、その中に存在するアルカリまたはアルカリ土属イオンを実質的に

10

20

30

40

50

有さない形態（集合的に、前記「H - 型」）に変換するステップと；

以下の特性：

その他は同一であるが、蒸気処理されていないH - 型DDRフレームワーク型結晶のCH<sub>4</sub>拡散率の95%以下のCH<sub>4</sub>拡散率；

その他は同一であるが、蒸気処理されていないH - 型DDRフレームワーク型結晶のN<sub>x</sub>BET表面積の85%～110%のN<sub>x</sub>BET表面積；

約100℃における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていないH - 型DDRフレームワーク型結晶の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量の80%～105%の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量；および

約400℃における前処理に続いて、その他は同一の前処理されたが、蒸気処理されていないH - 型DDRフレームワーク型結晶の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量の80%～105%の平衡CO<sub>2</sub>吸着容量

の1つまたはそれ以上を達成するために、426℃～1100℃の温度において、約30分～約48時間の時間で、場合によりロータリー式焼成装置で、前記H - 型DDRフレームワーク型結晶に蒸気処理をするステップと

を含んでなる、DDRフレームワーク型ゼオライトを合成する方法。

2.

前記反応混合物が、約1.2～約2.5の水と酸化ケイ素との比率および約0.01～約1.0の酸化ケイ素と構造指向剤との比率を有し、かつ前記回収されたDDRフレームワーク型結晶が、頂点間の距離および端縁間の距離の比率である1.1以下の軸比率を有し、深さ寸法が、前記頂点間の距離および前記端縁間の距離より短い、上記1に記載の方法。

3.

前記軸比率が1.05以下である、上記2に記載の方法。

4.

前記ZSM-58結晶の10体積%未満が約5μm以下の代表径を有する、上記2または上記3に記載の方法。

5.

前記反応混合物が、約0.01～約1.0の酸化ケイ素とアルカリまたはアルカリ土類金属との比率を有し、かつ前記回収されたDDRフレームワーク型結晶が、単峰形の体積対結晶径分布を有し、前記DDRフレームワーク型結晶の10体積%未満が約5μm以下の代表径を有し、前記体積対結晶径分布のピークの結晶径が約15μm～約40μmであり、かつ1μmビン幅を有する前記体積対結晶径プロットのピーク高さが少なくとも約1.0体積%である、上記1に記載の方法。

6.

前記反応混合物が、前記反応混合物の全重量に基づき、約0.05重量%～約5.0重量%の種結晶、例えば、約0.05重量%～約1.0重量%の種結晶をさらに含んでなる、上記1～5のいずれかに記載の方法。

7.

前記構造指向剤が塩化メチルトロピニウムであり、かつ前記DDRフレームワーク型結晶がZSM-58を実質的に含んでなる、上記1～6のいずれかに記載の方法。

8.

前記反応混合物が、前記DDRフレームワーク型結晶の形成の間、約120℃～約175℃の温度に保持される、上記1～7のいずれかに記載の方法。

9.

前記深さ寸法と前記端縁間の距離との比率が約0.9以下である、上記1～8のいずれかに記載の方法。

10.

前記反応混合物が、約1.2～約2.5、例えば、約1.2～約2.0の水と酸化ケイ素との比率を有する、上記5～9のいずれかに記載の方法。

11.

10

20

30

40

50

前記単峰形の体積対結晶径分布が、ピーク高さの半分に相当する体積における結晶径間の差異が、ほぼ前記ピークの結晶径以下である、体積対結晶径分布をさらに含んでなる、上記 5 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

12.

前記回収された DDR フレームワーク型結晶が、頂点間の距離および端縁間の距離の比率である 1.1 以下の軸比率を有し、深さ寸法が、前記頂点間の距離および前記端縁間の距離より短い、上記 5 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

13.

前記反応混合物がアルミナ供給源をさらに含んでなる、上記 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

10

14.

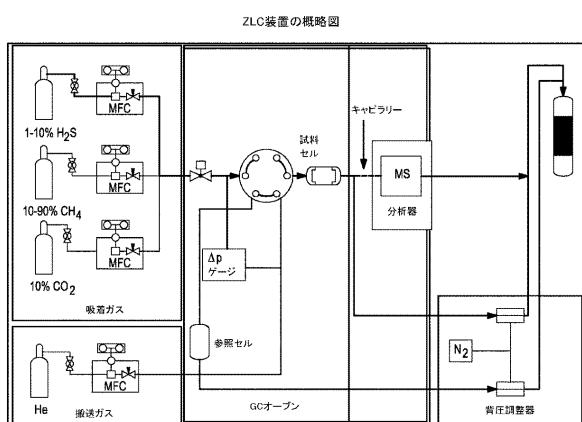
前記反応混合物が、少なくとも 3000 ( 例えば、少なくとも約 4000 、少なくとも約 5000 、少なくとも約 7500 または少なくとも約 10000 ) の SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を有する、上記 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

15.

前記蒸気処理が、約 900 ~ 約 1100 ( 例えば、約 950 ~ 約 1100 、約 975 ~ 約 1100 、または約 1000 ~ 約 1100 ) の温度で、約 35 体積 % ~ 約 65 体積 % の蒸気を含んでなる雰囲気において、多くとも 6.0 E - 13 m<sup>2</sup> / 秒、例えば、多くとも 5.5 E - 13 m<sup>2</sup> / 秒または多くとも 5.0 E - 13 m<sup>2</sup> / 秒のメタン拡散率を達成するために、ロータリー式焼成装置において実行される、上記 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

20

【図 1】



【図 2】

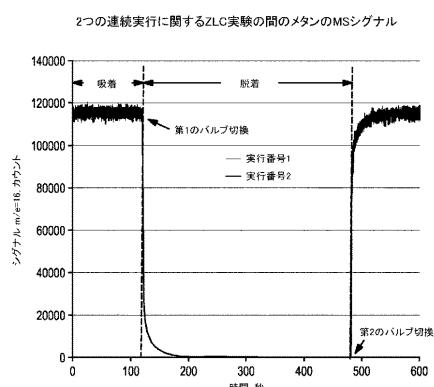


図 2

図 1

【図 3】

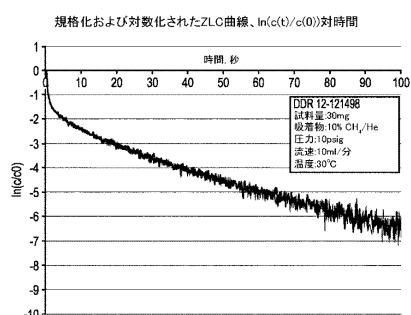


図 3

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 0 1 J	29/035 (2006.01)	B 0 1 J 29/035 M
B 0 1 J	29/70 (2006.01)	B 0 1 J 29/70 M
B 0 1 J	20/18 (2006.01)	B 0 1 J 20/18 D
B 0 1 J	20/28 (2006.01)	B 0 1 J 20/28 Z
B 0 1 J	20/30 (2006.01)	B 0 1 J 20/30

- (72)発明者 アイビー・ディ・ジョンソン  
アメリカ合衆国 0 8 6 4 8 ニュージャージー州ローレンスビル、ワインスロップ・ロード 4 番
- (72)発明者 ティルマン・ダブリュー・ビューテル  
アメリカ合衆国 0 8 8 5 3 ニュージャージー州ネシャニック・ステーション、マザーズ・レイン 4 0 5 番
- (72)発明者 ピーター・アイ・ラビコビッチ  
アメリカ合衆国 0 8 5 4 0 ニュージャージー州プリンストン、エクセター・コート 1 5 番
- (72)発明者 ハリー・ダブリュー・デックマン  
アメリカ合衆国 0 8 8 0 9 ニュージャージー州クリントン、ウッズ・エッジ・コート 2 番
- (72)発明者 ジャック・ダブリュー・ジョンソン  
アメリカ合衆国 0 8 8 0 9 ニュージャージー州クリントン、サンライズ・サークル 9 番
- (72)発明者 ジーン・ダブリュー・ビークマン  
アメリカ合衆国 2 1 0 4 4 メリーランド州コロンビア、ザ・ブライドル・パス 5 4 3 1 番
- (72)発明者 ナタリー・エイ・ファスベンダー<sup>1</sup>  
アメリカ合衆国 1 8 0 6 4 ペンシルベニア州ナザレス、ニューバーグ・ロード 4 5 3 8 番
- (72)発明者 ナディア・エイ・フリーチェンコ  
アメリカ合衆国 0 8 8 0 9 ニュージャージー州クリントン、スクール・ストリート 1 1 番、アパートメント 3 7
- (72)発明者 ランディ・ジェイ・スマイリー<sup>2</sup>  
アメリカ合衆国 1 8 0 5 5 ペンシルベニア州ヘラータウン、ビオラ・レイン 1 8 3 5 番

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 2 7 3 2 1 (JP, A)  
特表 2 0 1 0 - 5 2 2 6 8 8 (JP, A)  
MAIER S M , STEAMING OF ZEOLITE BEA AND ITS EFFECT ON ACIDITY: A COMPARATIVE NMR AND IR SPECTROSCOPIC STUDY , JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C , 米国 , AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 2 0 1 1 年 4 月 2 8 日 , VOL:115, NR:16, , PAGE(S):8005 - 8013 , U R L , <http://dx.doi.org/10.1021/JP108338G>

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4  
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4 , 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )