

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年12月29日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113227 A1(51) 国際特許分類: C01B 37/06,
37/08, B01J 20/18, F25B 17/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008930

(22) 国際出願日: 2004年6月18日 (18.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-176318 2003年6月20日 (20.06.2003) JP
特願2003-176319 2003年6月20日 (20.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目33番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 展 (WATANABE, Hiromu) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 武脇 隆彦 (TAKAWAKI, Takahiko) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 山崎 正典 (YAMAZAKI, Masanori) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 垣内 博

行 (KAKIUCHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Mie (JP). 稲垣 孝治 (INAGAKI, Kouji) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 小坂 淳 (KOSAKA, Atsushi) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 細川 徳一 (HOSOKAWA, Tokuichi) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

/続葉有/

(54) Title: ZEOLITE, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, ADSORBENT COMPRISING SAID ZEOLITE, HEAT UTILIZATION SYSTEM, ADSORPTION HEAT PUMP, HEATING AND COOLING STORAGE SYSTEM AND HUMIDITY CONTROLLING AIR-CONDITIONING APPARATUS

(54) 発明の名称: ゼオライト、その製造方法、該ゼオライトを含む吸着材、熱利用システム、吸着ヒートポンプ、蓄冷熱システム及び調湿空調装置

(57) Abstract: A zeolite which has a framework density of 10 to 16 T/nm³ and a carbon content of 1 to 6 wt %, and satisfies the following (1) and (2): (1) it is an aluminophosphate wherein it has a nitrogen content of 0.5 to 12 wt % and wherein a part of aluminum is optionally substituted with Me, and (2) it is a silicoaluminophosphate wherein a part of aluminum is optionally substituted with Me and wherein when said silicoaluminophosphate is fired into a product having a carbon content of less than 0.3 wt %, the skeleton structure before the firing is retained, where in the above (1) and (2) the Me is at least one element selected from the elements belonging to 2A, 7A, 8, 1B and 2B Groups of the Periodic Table; a method for producing the zeolite; an adsorbent comprising the zeolite; and a heat utilization system or the like using the adsorbent. The above zeolite is reduced in the deterioration of performance capabilities owing to repeated use or the use for a long period of time.(57) 要約: 本発明の課題は、繰り返しの使用又は長時間の使用における性能劣化が少ないゼオライト及びその製造方法の提供、及び、そのゼオライトを含む吸着材及びその吸着材を利用した熱利用システム等を提供することである。本発明は、フレームワーク密度が10T/nm³以上16T/nm³以下であり、炭素含有量が1重量%以上6重量%以下であるゼオライトであって、下記(1)又は(2)を満足するゼオライトに関する。(1)窒素含有量が0.5重量%以上12重量%以下であり、アルミニウムがMeで一部置換されていてもよいアルミノフォスフェートである。(2)アルミニウムがMeで一部置換されていてもよいシリコアルミノフォスフェートであり、当該シリコアルミノフォスフェートを焼成して炭素含有量を0.3重量%未満とした場合に焼成前の骨格構造が保たれるシリコアルミノフォスフェートである。(ただし、上記(1)及び(2)に於けるMeは、周期表2A族、7A族、8族、1B族及び2B族の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素である。)

WO 2004/113227 A1



IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ゼオライト、その製造方法、該ゼオライトを含む吸着材、熱利用システム、吸着ヒートポンプ、蓄冷熱システム及び調湿空調装置

<技術分野>

本発明は、特定のゼオライト、その製造方法、該ゼオライトを含む吸着材、熱利用システム、吸着ヒートポンプ、蓄冷熱システム及び調湿空調装置に関するものである。

<背景技術>

ゼオライトは、吸着材、酸反応や酸化反应用等の触媒、分離材、量子ドットや量子ワイヤーなどの光学材料、磁気材料となる半導体微粒子や蛍光体、色素などのホスト材料として広く用いられている。ゼオライトには、International Zeolite Association（国際ゼオライト協会。本願において、IZAという。）の規定による結晶性シリケート類、結晶性アルミノフォスフェート類などが含まれる。

ゼオライトは、通常、ゼオライト原料と構造指示材（structure-directing agent。有機テンプレートともいう。）を用いて水熱合成した後、焼成、抽出などの方法で有機テンプレートを除去することにより製造されるが、一般的には、可能な限り有機テンプレートを除去したゼオライトが、工業的に有用なゼオライトとして触媒や吸着材等に供されている。有機テンプレートを可能な限り除去する理由としては、水熱合成等によって得られた有機テンプレート除去前のゼオライト（本願において、ゼオライト前駆体という。）は、細孔内の空間が有機テンプレートで占められており、反応基質又は吸着物質がその細孔に入り込むことができず、触媒や吸着材としての機能が発現しないからである。従って、工業的に有用なゼオライトは、通常、ゼオライト前駆体から有機テンプレートが可能な限り除去された形態のものである。

ゼオライトのうち、特にヘテロ原子としてケイ素を用いたシリコアルミノフォスフェートの製造方法として、下記特許文献1には、シリコアルミノフォスフェートのゼオライト前駆体から有機テンプレートを除去するに際し、空気流通下にゼオライト前駆体を加熱して有機テンプレートを分解除去する（焼成）方法が記載されている。又、焼成前の炭素含有量が6.9重量%のSAPO-5（フレームワーク密度（FD）： 17.3 T/nm^3 ）を製造したことが記載されている。しかしながら、ここで得られるSAPO-5は、フレームワーク密度が比較的大きく、我々の検討によれば、吸着材として使用した場合の吸着量が不十分のものである。

また、下記特許文献2には、ゼオライトの細孔構造の一部が有機テンプレート又は有機テンプレートの分解物により占められている場合、保存又は輸送中に大気中の水分の吸着が妨げられるので触媒活性が低下しないことを教示し、そして、その実施例には、炭素原子が8.20重量%又はそれ以上残存している例が示されている。一方、ゼオライトを触媒として使用する際には、活性化処理として、含酸素雰囲気中で焼成又は燃焼処理を行い、ゼオライトの細孔構造から有機テンプレート等を完全に除去することが教示されている。

また、ゼオライトのうち、特にヘテロ原子として鉄を用いた鉄アルミノフォスフェートの製造方法として、下記特許文献3には、鉄アルミノフォスフェートのゼオライト前駆体から有機テンプレートを除去するに際し、空気流通下又は窒素流通下でゼオライト前駆体を加熱して有機テンプレートを分解除去する（焼成）方法が記載されている。

一方、本出願人は、先に、熱利用システムに適した吸着材として、フレームワーク密度（FD）が $10 \sim 18 \text{ T/nm}^3$ であり、吸着等温線で特定の吸着特性を有するゼオライト、より具体的には、上記特性を有する鉄アルミノフォスフェート、シリコアルミノフォスフェート及び鉄シリコアルミノフォスフェートを提案した（下記特許文献4）。

また、下記非特許文献1は、炭素原子を3.99重量%から6.09重量%、窒素原子を4.83重量%から6.09重量%残存しているGIS構造を有する

シリコアルミノフosphate (SAPO-43) が、CO₂、H₂O、H₂S 等の選択的な吸着能を示すことを報告している。しかしながら、そのゼオライトは有機テンプレート完全に除去した状態では本質的に不安定であり、有機テンプレートを除去するに従って結晶構造の崩壊が進行し、有機テンプレート完全に除去した状態では吸着能をほぼ完全に失うことが示されている。さらに、そのゼオライトにおいて、有機テンプレートを残存させることによって構造を保ちつつ得られたゼオライトの吸着容量は、吸着水が水の場合、8重量%と極めて低いものであった。

〔特許文献1〕

米国特許第4,440,871号公報

〔特許文献2〕

米国特許第6,395,674号公報

〔特許文献3〕

米国特許第4,554,143号公報

〔特許文献4〕

EP 1391238号公報

〔非特許文献1〕

R.T.Yangら、Langmuir, 2003, 19, 2193-2200

<発明の開示>

上述の従来ゼオライトは、

(1) ゼオライト中に有機テンプレート又はそれに由来する物質が比較的多量に残存しているか、可能な限り除去されているか、あるいは、

(2) 有機テンプレート完全に除去した状態では安定に存在できないゼオライトであって、完全には結晶構造が崩壊しない程度に有機テンプレートを除去したものである、あるいは

(3) フレームワーク密度が比較的大きい、即ち、細孔容積が比較的小さいものである。従って、従来ゼオライトは吸着材として使用する場合の吸着容量

が不十分であるか、吸着量が十分の場合には、吸着材として繰り返し使用した場合の耐久性が不十分なものであった。

これに対し、本発明者らは、ゼオライト中の有機テンプレートを完全に除去した状態で安定なゼオライトでさえも、細孔中の有機テンプレートが完全に除去されていると、初期の吸着容量あるいは触媒活性は高いが、使用に伴い粒子の粉化や結晶構造の破壊が起こり、それらに伴い吸着性能が低下する場合があることを見いだした。そしてかかる問題は、比較的フレームワーク密度の小さい（細孔容積が比較的大きい）ゼオライトにおいて顕著であることを見出した。一方で、有機テンプレートの一部がある含有量以上ゼオライトの細孔中に残留している場合には、保存中に大気中の水分等により触媒活性が低下するのを防ぐには有効であっても、そのままでは初期から吸着容量等が十分に得られない問題が判明した。

本発明は、上記の問題を解決すべくなされたものであって、その目的は、繰り返しの使用又は長時間の使用における性能劣化が少ないゼオライト及びその製造方法を提供すること、特に吸着材として使用した場合に、吸着容量が十分に大きく、且つ繰り返しの使用に伴うゼオライト粒子の粉化、結晶構造の破壊、及びそれに伴う吸着容量の低下が起こらないゼオライト及びその製造方法を提供することにある。また、そうしたゼオライトを含む吸着材、その吸着材を利用した熱利用システム、吸着ヒートポンプ及び蓄冷熱システムを提供することにある。

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、フレームワーク密度及び炭素含有量がそれぞれ特定の範囲にあり、特定の元素を骨格構造に有するゼオライトであって、更に窒素含有量が特定の範囲にあるアルミノフォスフェート又は、焼成により構造が維持されるシリコアルミノフォスフェートであることにより、上記課題を解決することを見出した。

より具体的には、

(1) ゼオライトが、フレームワーク密度 10 T/nm^3 以上 16 T/nm^3 以下であり、Me（ただし、Meは、周期表2A族、7A族、8族、1B族及び2B族の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素である。）を含有していてもよいアルミノフォスフェートであって、そのゼオライト中に残存する有機テンプレ

ート又はそれに由来する物質の量をコントロールし、結果としてゼオライト中の窒素含有量及び炭素含有量を特定量にコントロールしたゼオライト、又は

(2) ゼオライトが、フレームワーク密度 10 T/nm^3 以上 16 T/nm^3 以下であり、Me (ただし、Me は、周期表 2 A 族、7 A 族、8 族、1 B 族及び 2 B 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素である。) を含有していてもよいシリコアルミノフォスフェートであって、その中に残存する有機テンプレート又はそれに由来する物質の量をコントロールし、結果としてシリコアルミノフォスフェート中の炭素含有量を特定量にコントロールしたシリコアルミノフォスフェート

が上記課題を解決することを見出した。

更に、本発明者らは、上記ゼオライトを用いた吸着材が耐久性に優れることを見出した。更に、本発明者らは、その吸着材を、熱利用システムや蓄冷熱システムに利用することが有効であること、具体的には、蓄冷熱システム、吸着ヒートポンプ、除湿や加湿の調湿空調装置用等の吸着材として有効に利用できることを見出した。

上記課題を解決する本発明のゼオライトは、フレームワーク密度が 10 T/nm^3 以上 16 T/nm^3 以下であり、炭素含有量が 1 重量%以上 6 重量%以下であるゼオライトであって、下記 (1) 又は (2) を満足するゼオライト、であることを特徴とする。

(1) 窒素含有量が 0.5 重量%以上 12 重量%以下であり、アルミニウムが Me で一部置換されていてもよいアルミノフォスフェートである。

(2) アルミニウムが Me で一部置換されていてもよいシリコアルミノフォスフェートであり、当該シリコアルミノフォスフェートを焼成して炭素含有量を 0.3 重量%未満とした場合に焼成前の骨格構造が保たれるシリコアルミノフォスフェートである。

(ただし、上記 (1) 及び (2) に於ける Me は、周期表 2 A 族、7 A 族、8 族、1 B 族及び 2 B 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素である。)

上記本発明のゼオライトは、例えば吸着材として使用した場合に、吸着容量が大きく、繰り返しの使用に伴う結晶構造の破壊やそれに伴う吸着容量の低下が起こらないという優れた効果を有する。

上記課題を解決する本発明のゼオライトの製造方法は、上述したゼオライトを製造するための方法であって、少なくともゼオライトを構成する金属元素の化合物を構造指示材の存在下で水熱合成し、得られたゼオライト前駆体を酸素濃度が20vol%以下の雰囲気中で焼成することを特徴とする。

これらの製造方法の発明によれば、上記効果を奏する本発明のゼオライトを安定して製造することができる。

上記課題を解決する本発明の吸着材は、上述した本発明のゼオライトを含むことを特徴とする。

これらの吸着材の発明によれば、その吸着材を構成するゼオライトは、繰り返しの使用に伴う結晶構造の破壊やそれに伴う吸着容量の低下が起こらないという好適な特性を持つので、吸着材自体も優れた耐久性を持っている。そのため、この吸着材を、熱利用システムに、吸着ヒートポンプに、蓄冷熱システム又は、調湿空調装置に好ましく使用できる。

上記課題を解決する本発明は、上述した吸着材を用い、該吸着材への吸着物質の吸着により発生する吸着熱、及び／又は、該吸着物質の蒸発潜熱を利用する熱利用システム、上述した吸着材を用いた吸着ヒートポンプ、蓄冷熱システム及び調湿空調装置からなるものである。

この発明によれば、上述した本発明のゼオライトを含有する耐久性に優れた吸着材を用いるので、システムの耐久性に優れている。

<図面の簡単な説明>

図1は、本発明の蓄冷熱システムの一例を示す概念図である。

図2は、本発明の吸着ヒートポンプの一例を示す概念図である。

図3は、本発明の除湿空調装置の一例を示す概念図である。

図4は、除湿空調装置であるデシカント空調装置の一例を概念図である。

図 5 は、実施例 1—1 で得られたゼオライト前駆体の熱重量分析結果である。

図 6 は、実施例 1—1 で得られた焼成物の耐久性試験—1 前の XRD パターンである。

図 7 は、実施例 1—1 で得られた焼成物の 55℃における水蒸気吸着等温線である。

図 8 は、実施例 1—1 で得られた焼成物の耐久性試験—1 後の XRD パターンである。

図 9 は、実施例 1—1 で得られた焼成物の耐久性試験—2 後の XRD パターンである。

図 10 は、比較例 1—1 で得られた焼成物の耐久性試験—1 前の XRD パターンである。

図 11 は、比較例 1—1 で得られた焼成物の耐久性試験—1 後の XRD パターンである。

図 12 は、比較例 1—2 で得られた焼成物の耐久性試験—1 前の XRD パターンである。

図 13 は、比較例 1—2 で得られた焼成物の耐久性試験—1 後の XRD パターンである。

図 14 は、比較例 1—3 で得られた焼成物の耐久性試験—2 前の XRD パターンである。

図 15 は、比較例 1—3 で得られた焼成物の耐久性試験—2 後の XRD パターンである。

図 16 は、実施例 2—1 で得られた焼成物の XRD パターンである。

図 17 は、実施例 2—1 で得られた焼成物の 25℃における水蒸気吸着等温線である。

図 18 は、実施例 2—1 で得られた焼成物の耐久性試験—3 後の XRD パターンである。

図 19 は、実施例 2—2 で得られた鉄アルミノフォスフェート前駆体の熱重量分析結果である。

図 20 は、実施例 2-2 で得られた焼成物の XRD パターンである。

図 21 は、実施例 2-2 で得られた焼成物の 55℃における水蒸気吸着等温線である。

図 22 は、実施例 2-2 で得られた焼成物の耐久性試験-3 後の XRD パターンである。

図 23 は、実施例 2-4 で得られた焼成物の XRD パターンである。

図 24 は、実施例 2-4 で得られた焼成物の耐久性試験-3 後の XRD パターンである。

図 25 は、実施例 2-4 で得られた焼成物の耐久性試験-2 後の XRD パターンである。

図 26 は、比較例 2-1 で得られた焼成物の XRD パターンである。

図 27 は、比較例 2-1 で得られた焼成物の耐久性試験-3 後の XRD パターンである。

図 28 は、比較例 2-2 で得られた焼成物の XRD パターンである。

図 29 は、比較例 2-2 で得られた焼成物の耐久性試験-3 後の XRD パターンである。

図 30 は、比較例 2-2 で得られた焼成物の耐久性試験-2 後の XRD パターンである。

図 31 は、比較例 2-6 の水熱合成によって得られた生成物の XRD パターンである。

なお、図中の符号は、それぞれ、11 は蓄冷熱システム、12、26、27 は、循環水供給器、13、22、23 は吸脱着器、14 は蒸発器兼凝縮器、21 は吸着ヒートポンプ、24 は蒸発器、25 は凝縮器、28、29、30、31 は開閉バルブ、61 は除湿空調装置、62 は空気、63 は吸着材再生機構、70 はデシカント空調装置、71 は処理空気経路、72 は再生空気経路、73 はデシカントロータ、74、75 は顕熱交換器、76 は熱供給機構、77 は加湿器、78 は空調空間、79 は外部を示している。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明のゼオライト、その製造方法、該ゼオライトを含む吸着材、熱利用システム、吸着ヒートポンプ及び蓄冷熱システムについて、順次説明する。

本発明に係るゼオライトは、アルミノフوسفェート系のゼオライトであって、アルミニウムがMe（ただし、Meは、周期表2A族、7A族、8族、1B族及び2B族の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素である。以下、かかる元素をMeと略する。）で一部置換されていてもよいアルミノフوسفェート又はシリコアルミノフوسفェートである。アルミニウムがMeで置換されていても良いアルミノフوسفェート又はシリコアルミノフوسفェートは、比較的低い相対蒸気圧範囲で、わずかな相対蒸気圧変化で、大きな吸着量差を達成する傾向がある点で、特に吸着材として使用する場合に適しているものである。かかるアルミノフوسفェート又はシリコアルミノフوسفェートの詳細は、後述する。

本発明に係るゼオライトは、そのフレームワーク密度は、 $10\text{ T}/\text{nm}^3$ 以上 $16\text{ T}/\text{nm}^3$ 以下である。フレームワーク密度が小さすぎると、ゼオライトの構造が不安定となり、一方、フレームワーク密度が大きすぎると吸着量が小さくなる。フレームワーク密度は、 $12\text{ T}/\text{nm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $13\text{ T}/\text{nm}^3$ 以上であることが更に好ましい。一方、フレームワーク密度は、 $15\text{ T}/\text{nm}^3$ 以下であることが更に好ましい。ここで、Tとは、ゼオライトの骨格を構成する酸素原子以外の原子であり、 T/nm^3 は、 nm^3 あたり存在するT原子の個数（フレームワーク密度）を示す単位である。上記範囲の場合に、特に後述の炭素原子、又はこれと窒素原子の含有量をコントロールすることによるゼオライトの繰り返し使用による性能劣化の改善効果が顕著となる。

本発明のゼオライトは、International Zeolite Association（国際ゼオライト協会：IZA）の規定による分類で、結晶性シリケート類、結晶性アルミノフوسفェート類などに属する構造を有するものであるが、特に後述する吸着材としての耐久性と吸着特性の観点から、その骨格構造が、IZAが定めるコ

ードで、通常、AEI、AFR、AFS、AFT、AFX、ATS、CHA、ERI、LEV、LTA及びVFIから選ばれる構造である。中でも、吸着特性と構造安定性の点からは、AEI、CHA、LEVから選ばれる構造であることが好ましく、特にCHAが好ましい。

又、本発明のゼオライトは、吸着材としての耐久性と吸着特性の観点から、以下に記載の(A)特定のヘテロ原子で置換されていても良いアルミノフوسفェート、又は(B)特定のヘテロ原子で置換されていても良いシリコアルミノフوسفェートである。

(A) 特定のヘテロ原子で置換されていても良いアルミノフوسفェート：

該アルミノフوسفェートは、アルミノフوسفェート中のアルミニウムがヘテロ原子（本願においては、Meで表している。）で一部置換されていてもよい（Me-）アルミノフوسفェートである。なお、以下において、Meを含有していてもよいアルミノフوسفェートを、「（Me-）アルミノフوسفェート」で表すことがある。

上記（Me-）アルミノフوسفェートにおいては、その骨格構造を構成するMe、Al及びPの各モル比が、下記式1-1～1-3を満足することが好ましい。なお、このとき、Meのモル比が、下記式1-1'を満足することがより好ましい。

$0 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots 1-1$ （xは、Me、Al及びPの合計に対するMeのモル比を示す）

$0.2 \leq y \leq 0.6 \quad \cdots 1-2$ （yは、Me、Al及びPの合計に対するAlのモル比を示す）

$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \cdots 1-3$ （zは、Me、Al及びPの合計に対するPのモル比を示す）

$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots 1-1'$ （xは、Me、Al及びPの合計に対するMeのモル比を示す）

Me のモル比を示す x が大きすぎると、不純物が混入する傾向がある。一方、 x は 0 であっても本発明の効果を奏するが、その下限が 0 に近い場合には、吸着材に用いた場合において吸着物質の圧力が低い領域での吸着量が小さくなったり合成が困難になる傾向があることから、 x の下限は上記式 1-1' で示したように 0.001 であることが好ましい。また、Al のモル比を示す y 及び P のモル比を示す z が上記範囲外になると、合成が困難になる。

Me、Al 及び P の各モル比については、下記式 1-4 ~ 1-6 を満たすことがより好ましく、(Me-) アルミノフォスフェートの合成をより容易にし、また、不純物の混入を抑制し、更に、所望の吸着特性が得やすくなる。

$0.01 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots 1-4$ (x は、Me、Al 及び P の合計に対する Me のモル比を示す)

$0.3 \leq y \leq 0.5 \quad \cdots 1-5$ (y は、Me、Al 及び P の合計に対する Al のモル比を示す)

$0.4 \leq z \leq 0.5 \quad \cdots 1-6$ (z は、Me、Al 及び P の合計に対する P のモル比を示す)

Me は、周期表 2A 族、7A 族、8 族、1B 族及び 2B 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であればよく、2 種以上含まれていてもよい。好ましい Me は、周期表第 3 周期に属する元素である Mg、及び第 4 周期に属する元素である Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 及び Zn である。これらのうち、2 価の状態ではイオン半径が 0.3 Å 以上、0.8 Å 以下である Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 及び Mg が好ましく、更に好ましくは、2 価であり且つ 4 配位の状態ではイオン半径が 0.4 Å 以上、0.7 Å 以下のものである Fe, Co, Cu, Zn, 及び Mg である。

その中でも、合成の容易さと吸着特性の点から、Fe, Co, Mg, Zn から選ばれる 1 種類又は 2 種類の元素であることが好ましく、特に Fe であることが好ましい。なお、1 Å は、10 nm に換算される単位である。

(B)特定のヘテロ原子で置換されていても良いシリコアルミノフوسفェート:

該シリコアルミノフوسفェートは、シリコアルミノフوسفェート中のアルミニウムがヘテロ原子 (Me) で一部置換されていてもよい (Me-) シリコアルミノフوسفェートである。なお、以下において、Meを含有していてもよいシリコアルミノフوسفェートを、「(Me-) シリコアルミノフوسفェート」で表すことがある。

その (Me-) シリコアルミノフوسفェートの骨格構造を構成する Me、Al、P 及び Si の各モル比が、下記式 2-1 ~ 2-4 を満足するのが好ましい。

$0 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots 2-1$ (x は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する Me のモル比を示す)

$0.2 \leq y \leq 0.6 \quad \cdots 2-2$ (y は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する Al のモル比を示す)

$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \cdots 2-3$ (z は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する P のモル比を示す)

$0.001 \leq w \leq 0.3 \quad \cdots 2-4$ (w は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する Si のモル比を示す)

各モル比について、Me のモル比を示す x が大きすぎると、上記炭素含有シリコアルミノフوسفェートの合成が困難となる傾向がある。なお、x は 0 であってもよく、その場合にはシリコアルミノフوسفェート中に Me は含まれない。

但し、x を含有することにより、本発明のゼオライトを吸着材として使用する場合の吸着特性 (相対湿度と吸着量の関係) のコントロールが容易となるため、x は、下記式を満足するのが好ましい。

$0.01 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots 2'-1$ (x は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する Me のモル比を示す)

また、A 1 のモル比を示す y が上記範囲より小さいと、前記同様その合成が困難となる傾向があり、上記範囲より大きいと、不純物が混入する傾向がある。また、P のモル比を示す z が上記範囲より小さいと、前記同様その合成が困難となる傾向があり、上記範囲より大きいと、不純物が混入する傾向がある。また、S i のモル比を示す w が上記範囲より小さいと、前記同様その合成が困難となる傾向があり、上記範囲より大きいと、所望の吸着特性が得難い傾向がある。

Me、A 1、P 及び S i の各モル比については、下記式 2-5 ~ 2-8 を満たすことがより好ましく、本発明の炭素含有シリコアルミノフォスフェートの合成をより容易にし、また、不純物の混入を抑制し、更に、所望の吸着特性が得やすくなる。

$0 \leq x \leq 0.3 \quad \cdots 2-5$ (x は、Me、A 1、P 及び S i の合計に対する Me のモル比を示す)

$0.3 \leq y \leq 0.5 \quad \cdots 2-6$ (y は、Me、A 1、P 及び S i の合計に対する A 1 のモル比を示す)

$0.4 \leq z \leq 0.5 \quad \cdots 2-7$ (z は、Me、A 1、P 及び S i の合計に対する P のモル比を示す)

$0.01 \leq w \leq 0.25 \quad \cdots 2-8$ (w は、Me、A 1、P 及び S i の合計に対する S i のモル比を示す)

尚、Me は、の例示及び好ましい Me は前記と同じである。

上記の (Me-) アルミノフォスフェート及び (Me-) シリコアルミノフォスフェートは、その骨格構造を構成する成分とは別に、他のカチオンとイオン交換可能なカチオン種を持つものを含んでいてもよい。そうしたカチオン種としては、プロトン、Li、Na、K 等のアルカリ元素、Mg、Ca 等のアルカリ土類元素、La、Ce 等の希土類元素、Fe、Co、Ni 等の遷移金属元素などが挙げられる。中でも、プロトン、アルカリ元素、アルカリ土類元素が好ましい。

本発明のゼオライトは、前記 (Meー) アルミノフوسفェート及び (Meー) シリコアルミノフوسفェートであるが、これらは、炭素原子の含有量が 1 重量%以上 6 重量%以下である。

これを満足しない場合、例えば吸着材として使用した場合に、繰り返しの使用に伴う結晶構造の破壊やそれに伴う吸着容量の低下が起こることとなる。

以下、(Meー) アルミノフوسفェートと、(Meー) シリコアルミノフوسفェートに分けて説明する。

本発明のゼオライトが (Meー) アルミノフوسفェートの場合には、上述したように、窒素を 0.5 重量%以上 12 重量%以下含有し、炭素を 1 重量%以上 6 重量%以下含有する。この範囲の窒素と炭素を含有する (Meー) アルミノフوسفェートは、例えば吸着材として使用した場合に、繰り返しの使用に伴う結晶構造の破壊やそれに伴う吸着容量の低下が起こらないという優れた効果がある。特に、結晶構造の破壊が起き難く、耐久性が向上するという効果を奏し、そのため、各種の実用用途に好ましく適用することができる。実用用途としては、後述の熱利用システム、吸着ヒートポンプ、蓄冷熱システムなどが挙げられる。

窒素含有量及び炭素含有量が多すぎると、特に吸着材として使用する場合に吸着量が低下し、吸着材としての性能が不十分となる。一方、窒素含有量及び炭素含有量が少なすぎると、特に吸着材として使用した場合に、繰り返しの使用による耐久性に問題が生じることがある。

窒素含有量は、0.5 重量%以上が好ましく、0.8 重量%以上が特に好ましく、1.0 重量%以上が最も好ましい。また、この窒素含有量は、5 重量%以下がより好ましく、3 重量%以下が特に好ましい。一方、炭素含有量は、1.5 重量%以上がより好ましく、2 重量%以上が特に好ましい。また、この炭素含有量は、6 重量%以下がより好ましく、5 重量%以下が特に好ましい。

こうした範囲の窒素及び炭素を含有するゼオライトの耐久性が向上する理由は十分に明らかではないが、吸脱着時における結晶構造の変化、格子定数の変化、及び結合状態の変化がいずれも小さいためであると考えられる。

本発明の (Me-) アルミノフォスフェートにおいては、窒素に対する炭素の重量比 (C/N重量比) が、0.8以上、6.5以下であることが好ましく、1.0以上、4以下特に3.5以下であることがより好ましい。このC/N重量比が上記範囲内にあると耐久性が高く且つ吸着容量が大きい傾向がある。一方、C/N重量比が0.8未満になると耐久性が低下する傾向がある。

(Me-) アルミノフォスフェートにMeが含まれる場合におけるMeに対する窒素のモル比 (N/Me比) は、0.1以上、10以下であることが好ましい。中でも、N/Me比が0.2以上であることが好ましく、特に0.5以上であることが好ましい。一方、N/Me比は、5以下が好ましく、特に2以下が好ましい。N/Me比が上記範囲の上限を超えると、吸着量が低下する傾向があり、N/Me比が上記範囲の下限未満では、耐久性が低下する傾向がある。

一方、本発明のゼオライトが (Me-) シリコアルミノフォスフェートの場合には、上述したように、0.8重量%以上、6重量%以下の炭素を含有している。この範囲の炭素を含有する (Me-) シリコアルミノフォスフェートは、例えば吸着材として使用した場合に、吸着容量が大きく且つ水熱安定性に優れ、繰り返しの使用に伴う結晶構造の破壊やそれに伴う吸着容量の低下が起こらないという優れた効果を有する。特に、結晶構造の破壊が起き難く、耐久性が向上するという効果を奏し、そのため、各種の実用用途に好ましく適用することができる。実用用途としては、後述の熱利用システム、吸着ヒートポンプ、蓄冷熱システムなどが挙げられる。

炭素含有量が多すぎると、特に吸着材として使用する場合に吸着量が低下し、吸着材としての性能が不十分となる。一方、炭素含有量が少なすぎると、特に吸着材として使用した場合に、その吸着材が水蒸気共存下で高温に曝された場合の耐久性 (この耐久性を「水熱安定性」という。以下同じ。) 及び、吸脱着の繰り返しに対する耐久性に問題が生じることがある。この炭素含有量は、1.8重量%以上がより好ましく、2重量%以上が特に好ましい。また、この炭素含有量は、5重量%以下がより好ましい。

こうした範囲の炭素を含有する（Meー）シリコアルミノフォスフェートの耐久性が向上する理由は十分に明らかではないが、吸脱着時における結晶構造、格子定数、及び結合状態の変化がいずれも小さいためであると考えられる。

なお、前記（Meー）シリコアルミノフォスフェートは上記（Meー）アルミノフォスフェートの場合と異なり、アルミノフォスフェートが珪素原子を骨格構造に有することに起因して、炭素含有量が上記範囲である限り窒素を含有する必要はないが、窒素を含有していても構わない。窒素を含有した場合において、窒素含有量による上記の水熱安定性に対する影響は少ないが、あまり多すぎると吸着性能が低下する。そのため、窒素を含有する場合であっても、通常、2重量%以下であることが好ましく、1.5重量%以下であることが更に好ましい。

本発明に係るゼオライトは、その細孔構造のうち、吸着物質（吸着質ということもある。）が出入りできる部分の割合（下記式3で定義される細孔利用率1又は、下記式4で定義される細孔利用率2を意味する。）が、0.6以上0.99以下であることが好ましい。この細孔利用率は、0.7以上であることがより好ましく、0.8以上であることが特に好ましい。一方、この細孔利用率は、0.95以下であることより好ましく、0.93以下であることが特に好ましい。なお、本発明においては、上記細孔利用率は、式3の細孔利用率1で定義されるものであっても、式4の細孔利用率2で定義されるものであってもよく、いずれかを満足すればよい。

$$\text{細孔利用率1} = Q_1 / Q_s \quad \cdots 3$$

ここで、 Q_s は構造指示材を完全に除去した場合の水蒸気吸着量であり、 Q_1 は本発明に係るゼオライトの水蒸気吸着量である。但し、この水蒸気吸着量は、相対蒸気圧0.5、室温（25℃）における単位重量あたりの水蒸気吸着容量を表す。

$$\text{細孔利用率2} = W_1 / W_s \quad \cdots 4$$

ここで、 W_s は構造指示材を完全に除去した場合の有効水吸着量であり、 W_1 は本発明に係るゼオライトの有効水吸着量である。ここでいう有効水吸着量とは、 25°C の飽和水蒸気雰囲気中で一日飽和吸着させた試料を、乾燥空気流通下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した場合に、昇温前の試料重量に対する、 25°C から 100°C まですでに脱離した水の重量である。

本発明のゼオライトは、 25°C の吸着等温線から測定される水蒸気吸着量が 10 重量%以上であるのが好ましく、特に 15 重量%以上、更に好ましくは 20 重量%以上である。上限は高い方が好ましいが、通常、 40 重量%程度である。

本発明に係るゼオライトが (Me-) シリコアルミノフوسفェートである場合、これを焼成して炭素含有量を 0.3 重量%未満とした場合に、焼成前の骨格構造が保たれるものである。焼成後に焼成前の骨格構造を保たない (Me-) シリコアルミノフوسفェートの場合には、その骨格構造に起因して、例えば吸着材として繰り返し使用した場合に結晶構造が極めて容易に破壊し易く吸着特性が速やかに低下することとなる。

ここで、炭素含有量を 0.3 重量%未満とした場合に焼成前の骨格構造が保たれるとは、その (Me-) シリコアルミノフوسفェート固有の骨格構造が保持されることを意味し、下記の (1) 又は (2) を満足する場合にその固有の骨格構造が保持されているとみなし、好ましくは下記の (1) 及び (2) の両方を満足する場合である。以下、(1) 及び (2) について説明する。

(1) 理想的な骨格構造を保っていると仮定した場合の理想的な水蒸気吸着量を Q_i とし、炭素含有量が 0.3 重量%未満になるまで焼成した後の水蒸気吸着量 (25°C 、相対蒸気圧 0.5) を Q_c としたとき、 Q_c/Q_i が 0.4 以上である。但し、 Q_i は、下記 (1-1) 又は (1-2) に従って決定される。なお、ここでいう構造骨格とは、IZA が定めるコードを指し、骨格を構成する元素が異なっても同一のコードで記載されるものは同一の骨格構造とみなす。

(1-1) 水和状態のゼオライトの骨格構造の構造解析がなされている場合；水和状態の結晶の式量に対する、含有されている水の割合を Q_i とする。

(1-2) 水和状態のゼオライトの骨格構造の構造解析がなされていない場合；D.W.Breck, "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES: STRUCTURE, CHEMISTRY, AND USE", A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, 1974, の48頁～50頁及び表2. 4において、該当する構造を有するゼオライトの Void Fraction をもって Q_i とする。

(2) 粉末X線回折パターンにおいて、焼成前の状態で測定したピークのうち、該当する結晶構造に由来する強度比の大きい3本のピークの少なくとも一つが、焼成により炭素含有量及び窒素含有量の両方を0.3重量%未満とした後も焼成前の50%以上のピーク高さを有する。なお、ピーク強度の測定は、同一のサンプルホルダーを用いて同一のサンプル重量で行うものとする。

ピーク強度の測定にあたっては、測定精度の点から、以下の(A)又は(B)の方法で行う。

(A) 内部標準物質を使用しない場合：同一条件で測定を行い、測定対象試料のピーク強度の絶対値を比較する。測定対象試料のピーク強度を測定する前後に同一サンプルを測定したとき、ピーク強度の絶対値の変化が10%以下であるのが好ましい。

(B) 内部標準物質を使用する場合：内部標準物質を一定重量比で混合し、測定対象試料のピーク強度と内部標準物質ピーク強度との比（ピーク強度比）を測定し、測定対象試料のピーク強度比を比較する。

より具体的には、例えば、以下の手法が挙げられる。

(a) 同一装置を用い、サンプルを乳鉢等で人力でよく粉碎し、測定サンプル量を同一とし、同一の条件で測定する。この際、強度の比較を行うサンプルの測定は、可能な限り時間的に近接していることが望ましい。その他、X線源の状態

が可能な限り一定に保たれるよう、一般的なXRD測定を行う者にとって周知の配慮がなされるものとする。また、比較測定の前後で同一サンプルを測定して回折強度の変化が10%以下であることを確認するものとする。

(b) 同一の装置を使用できない場合、あるいは同一装置でもX線源の状態が著しく変化している可能性がある場合は、測定サンプルに一定重量比で同一の内部標準物質を添加し、乳鉢等で良く混合した後、XRD測定を行う。サンプル間のピーク強度の比較は、内部標準物質由来のある回折ピークの強度と、ゼオライト由来の回折ピーク強度の比をもって行う。内部標準物質は、強度比較をしようとするゼオライト由来の回折ピーク位置に回折ピークを有さないことなど当業者に公知の知見をもって選択するものとする。

なお、焼成して炭素含有量を0.3重量%未満とするとの指標は、(Meー)シリコアルミノフォスフェートの製造に使用される有機テンプレートを除去した状態を指す指標であって、検出限界によって決定された値である。

また、焼成して炭素含有量を0.3重量%未満とする場合の焼成条件としては、例えば、含酸素雰囲気中、450℃以上で2時間とすることができる。尚、本発明のゼオライトが(Meー)アルミノフォスフェートである場合には、上記(Meー)シリコアルミノフォスフェートの場合に準じて、炭素含有量及び窒素含有量の両方を0.3重量%未満とした場合に、焼成前の骨格構造が保たれるのが好ましい。

本発明のゼオライトは、下記に従って繰り返し耐久性試験を行った場合、該試験前の結晶構造が保持されるのが好ましい。

繰り返し耐久試験：ゼオライトを90℃に保たれた真空容器内に保持し、真空状態と90℃の飽和水蒸気雰囲気それぞれ90秒曝す操作を500回繰り返す。

ここで、結晶構造の保持とは、同一装置、同一測定条件、同一サンプルホルダー、同一サンプル重量でXRD測定を行った場合に、試験後の最強ピーク強度が、試験前の最強ピーク強度の50%以上であることを言う。ただし、ピーク強度は、

ピーク高さであり、ピークトップのカウント数からバックグラウンドのカウント数を差し引いたものである。

又、本発明のゼオライトは、上記と同様にして繰り返し耐久性試験を行った場合、25℃における相対蒸気圧0.5における水蒸気吸着量が試験前の80%以上であるのが好ましい。

又、本発明のゼオライトは、200℃から350℃に加熱した場合の重量減少率(g1)が好ましくは、0重量%以上3重量%以下である。重量減少率(g1)は、少ないのが好ましく、その上限は、好ましくは2重量%、更に好ましくは1.5重量%である。重量減少率(g1)が大きすぎると、熱安定性が不十分となる傾向にある。

一方、本発明に係るゼオライトを350℃から700℃に加熱した場合の重量減少率(g2)は、(Me-)アルミノフォスフェートの場合、2重量%以上9.5重量%以下が好ましく、(Me-)シリコアルミノフォスフェートの場合、2重量%以上6重量%以下が好ましい。(Me-)アルミノフォスフェートと(Me-)シリコアルミノフォスフェートの重量減少率(g2)の上限が異なる理由は、ゼオライトの骨格構造にケイ素を含有するか否かで、その物性が異なるためと推定される。

重量減少率(g2)は、(Me-)アルミノフォスフェート及び(Me-)シリコアルミノフォスフェートのいずれの場合も、好ましくは2.5重量%以上、更に好ましくは3以上重量%である。重量減少率(g2)が小さすぎると耐久性が劣る傾向がある。

一方、(Me-)アルミノフォスフェートの場合の重量減少率(g2)は、9重量%以下が好ましく、(Me-)シリコアルミノフォスフェートの場合の重量減少率(g2)は、より好ましく、は5.5重量%以下である。重量減少率(g2)が大きすぎるとゼオライトを吸着材として使用した場合、吸着量が不十分となる傾向がある。

尚、重量減少率は、200℃での重量をw1、350℃での重量をw2、700℃での重量をw3とすると、下記で算出される。

$$\text{重量減少率 (g 1)} = (w 1 - w 2) / w 1 \times 100$$

$$\text{重量減少率 (g 2)} = (w 2 - w 3) / w 1 \times 100$$

(本発明のゼオライトの製造方法)

次に、本発明のゼオライトの製造方法について説明する。

本発明に係るゼオライトの製造方法は、上記の組成及び構造上の特徴を有した本発明に係るゼオライトを製造するための方法であって、少なくともゼオライトを構成する金属元素の化合物を構造指示材の存在下で水熱合成し、得られたゼオライト前駆体を酸素濃度が20 vol %以下の雰囲気中で焼成することにより製造される。

そのなかでも、ゼオライトが(Me-)アルミノフォスフェートの場合には、好ましくは酸素濃度が0.1 vol %以上の雰囲気中で焼成することにより製造される。

最初に、本発明に係るゼオライトを製造するための構成原料について説明する。使用される構成原料としては、ゼオライトが(Me-)アルミノフォスフェートである場合には、アルミニウム源、Me源（特に好ましくは鉄源）、リン源及び構造指示材としての有機テンプレートが用いられる。

又、ゼオライトが(Me-)シリコアルミノフォスフェートである場合には、アルミニウム源、Me源（特に好ましくは鉄源）、リン源、ケイ素源、及び構造指示材としての有機テンプレートが用いられる。

そして、これらの各原料を混合した後、水熱合成することによりゼオライト前駆体を得られる。

アルミニウム源；

アルミニウム源は特に限定されず、通常、擬ベーマイト、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリエトキシド等のアルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、アルミナゾル、アルミン酸ナトリウムなどが使用される。中でも、取り扱いやすさと反応性の観点から、擬ベーマイトが好ましく使用される。

Me 源；

用いることがあるMe 源も特に限定されず、通常、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩、ペンタカルボニル、フェロセン等の有機金属化合物などが使用される。

これらのうち、水に対する溶解性の観点から、無機酸塩又は有機酸塩が好ましく使用される。場合によってはコロイド状の酸化物を用いてもよい。Me 源として、Me の価数が2 価のものが好ましい。Me の種類については上記記載の通りである。

リン源；

リン源は、通常、リン酸が使用されるが、リン酸アルミニウムを用いてもよい。

ケイ素源；

ケイ素源は、シリカゾル、フュームドシリカ、ケイ酸エチル等の有機ケイ素化合物が使用される。これらのうち、取り扱い容易さから、シリカゾル又はフュームドシリカが好ましく使用される。

有機テンプレート；

水熱合成において構造指示材としての役割を持つ有機テンプレートとしては、アミン、イミン、四級アンモニウム塩を使用できるが、好ましくは、(1) ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物、(2) シクロアルキル基を有するアミン、及び(3) アルキル基を有するアミンからなる群から選ばれた少なくとも1 種の化合物を用いることが好ましい。それらは入手し易く安価であり、更に、製造された(Me-) アルミノフォスフェートの取り扱いも容易で構造破壊も起き難いという効果がある。

ここで、有機テンプレートとして好ましく用いられる上記の各アミン類について更に詳しく説明する。

ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物；

ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物は、通常5～7 員環であり、

好ましくは6員環である。複素環に含まれるヘテロ原子の個数は、通常3個以下、好ましくは2個以下である。含まれるヘテロ原子の種類は、窒素以外は特に限定されないが、合成のし易さの観点からは窒素に加えて酸素を含むものが好ましい。ヘテロ原子の位置は特に限定されないが、合成のし易さの観点からはヘテロ原子が相互に隣り合わないものが好ましい。分子量としては、250以下であり、合成のし易さの観点からは200以下が好ましく、150以下がより好ましい。

このようなヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物としては、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、N-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、キヌクリジン、ピロリジン、N-メチルピロリドン、ヘキサメチレンイミンなどが挙げられる。これらのうち、合成のし易さの観点から、モルホリン、ヘキサメチレンイミン、ピペリジンが好ましく、モルホリンが特に好ましい。

シクロアルキル基を有するアミン；

シクロアルキル基を有するアミンにおいて、そのシクロアルキル基の個数は、アミン1分子に2個以下であることが好ましく、1個であることがより好ましい。また、シクロアルキル基の炭素数は、通常5～7個で、好ましくは6個である。シクロアルキルのシクロ環の数は特に限定されないが、通常1個が好ましい。また、シクロアルキル基がアミン化合物の窒素原子と結合しているのが、合成のし易さの点で好ましい。分子量としては、250以下、合成のし易さの観点からは200以下が好ましく、150以下がより好ましい。

このようなシクロアルキル基を有するアミンとしては、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン等が挙げられ、特にシクロヘキシルアミンが好ましい。

アルキル基を有するアミン；

アルキル基を有するアミンにおいて、そのアルキル基は、アミン1分子に何個入っていてもよいが、好ましくは3個である。アルキル基の炭素数は、4個以下

が好ましく、1分子中の全アルキル基の炭素数の合計が10個以下がより好ましい。分子量としては、250以下であり、合成のし易さの観点からは200以下が好ましく、150以下がより好ましい。

このようなアルキル基を有するアミンとしては、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-イソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、*N,N*-ジエチルエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ネオペンチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミン、エチレンジアミン、ジ-イソプロピル-エチルアミン、*N*-メチル-*n*-ブチルアミン等があげられ、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-イソプロピルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミン、エチレンジアミン、ジ-イソプロピル-エチルアミン、*N*-メチル-*n*-ブチルアミンが合成のし易さの点で好ましく、*N,N*-ジエチルエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミンが更に好ましい。最も好ましいのは*N,N*-ジエチルエタノールアミン、トリエチルアミンである。

好ましく用いられる上記(1)ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物、(2)シクロアルキル基を有するアミン、及び(3)アルキル基を有するアミンは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。上記アミン類の中から1種用いる場合は、合成の容易さの点から、(1)ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物の中のモルホリン、又は、(2)シクロアルキル基を有するアミンの中のシクロヘキシルアミンが好ましく、その中でもモルホリンが特に好ましい。

一方、所望の組成のものを純度よく合成するため、2種類以上のアミン類を組み合わせて用いるのが好ましい。これらのうち、好ましい組み合わせとしては、有機テンプレートとして、(1)ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物、(2)シクロアルキル基を有するアミン、及び(3)アルキル基を有するアミン、からなる群の2以上の群からそれぞれ1種以上の化合物を用いることが好

ましい。このように組み合わせることにより、所望の元素割合のものや、結晶性の高いゼオライトを合成し易いという利点がある。中でも、(1) ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物を含む2種以上の組み合わせの場合は、所望の元素割合のものや、結晶性の高いゼオライトを合成し易いので、より好ましい。具体的な好ましい組み合わせとしては、モルホリン、トリエチルアミン又はN,N-ジエチルエタノールアミン及びシクロヘキシルアミンから2種以上、中でもモルホリンを含む2種以上の組み合わせの場合がより好ましい。

これらの有機テンプレート各群の混合比率は、条件に応じて適時選ぶ必要があるが、混合させる2種の有機テンプレートのモル比は、1:20~20:1の範囲であり、所望の元素割合のものや結晶性の高いゼオライトの合成のし易さの観点から、1:10~10:1が好ましい。なお、その他の有機テンプレートが入っていてもよいが、その場合には、モル比で通常20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。これらの有機テンプレートは、価格も安く、従来の有機テンプレート（例えばテトラエチルアンモニウムヒドロキシド）等に比べて扱い易く腐食性等も少ないという利点がある。

本発明のゼオライトの製造方法において、複数の有機テンプレートを併用して製造すると共に、更にその製造条件を選択することにより、(i)ゼオライトの合成過程における結晶化速度を向上させることができ、(ii)不純物の生成を抑制して所望構造のゼオライトを容易に製造することができ、更に、(iii)壊れ難い安定した構造のゼオライトを製造することができる、という効果を得ることができる。

本発明のゼオライトの製造方法においては、上述した(1)~(3)から選択された化合物の複数種を組み合わせた有機テンプレートが好ましく用いられ、それらの有機テンプレートが示す相乗作用により単独の有機テンプレートでは得られない上記(i)~(iii)の効果を得ることができるという利点がある。

次に、本発明に係るゼオライトの製造方法における水熱合成について説明する。以下においては、Meを含有させる場合について説明する。

先ず、Me源、アルミニウム源、リン酸源、有機テンプレート及び水からなる

構成原料、又は、ゼオライトがシリコアルミノフォスフェートである場合には、これらとケイ素源を混合して水性ゲルを調合する。構成原料を混合する順序は制限がなく、用いる条件により適宜選択すればよいが、通常は、先ず水にリン酸源とアルミニウム源、必要により更にケイ素源を混合し、これにMe源と有機テンプレートを混合する。

水性ゲルの組成は、所望のものの合成し易さに影響し、アルミニウム源、Me源及びリン酸源を酸化物のモル比であらわすと、 $\text{MeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値は、通常0より大きく1.0以下であり、好ましくは0.02以上であり、好ましくは0.9以下であり、更に好ましくは0.8以下である。また、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比は、所望のものの合成し易さに影響し、通常0.6以上、好ましくは0.8以上、更に好ましくは1以上であり、通常1.8以下、好ましくは1.7以下、更に好ましくは1.6以下である。

ゼオライトがシリコアルミノフォスフェートの場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比は、 $0.0001 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ であり、合成のし易さの観点からは $0.005 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ が好ましく、 $0.05 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.5$ がより好ましい。

有機テンプレートの総量は、所望のものの合成し易さと経済性に影響し、 P_2O_5 に対する有機テンプレートのモル比（有機テンプレート/ P_2O_5 ）で、通常0.2以上、好ましくは0.5以上、更に好ましくは1以上であって、通常4以下、好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下である。また、2種以上の有機テンプレートの混合比は、所望のものの合成し易さに影響し、条件に応じて適宜選ぶ必要があるが、既述したように、例えばモルホリンとトリエチルアミンを用いる場合、モルホリン／トリエチルアミンのモル比が0.03～20、好ましくは0.05～10、更に好ましくは0.1～9、最も好ましいのは0.2～4である。

前記2つ以上の群から各群につき1種以上選択された有機テンプレートを混合する順番は特に限定されず、有機テンプレートを調製した後その他の物質と混合してもよいし、各有機テンプレートをそれぞれ他の物質と混合した後にその混合

物を調合してもよい。

また、水の割合の下限としては、 Al_2O_3 に対して、モル比（水/ Al_2O_3 ）で3以上であり、合成のし易さの観点からは5以上が好ましく、10以上がより好ましい。水の割合の上限としては、モル比（水/ Al_2O_3 ）で200以下、合成のし易さと生産性の高さの観点からは150以下が好ましく、120以下がより好ましい。

水性ゲルのpHは、4～10であり、合成のし易さの観点からは5～9が好ましく、5.5～7.5がより好ましい。pHの調整は、有機テンプレートの添加量の調節、又は塩酸、硫酸等の酸の添加により行われる。なお、水性ゲル中には、原料の溶解性を向上させるため、又は鉱化剤等の役割を期待して、上記以外の成分を共存させてもよい。このような成分としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や塩、アルコール等の親水性有機溶媒が挙げられる。共存成分の割合は、所望のものの合成し易さに影響し、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や塩の場合は、 Al_2O_3 に対してモル比（共存成分/ Al_2O_3 ）で通常0.2以下、好ましくは0.1以下であり、アルコール等の親水性有機溶媒の場合は、水に対してモル比で通常0.5以下、好ましくは0.3以下である。

こうした条件下で、水性ゲルを耐圧容器に入れ、自己発生圧下又は結晶化を阻害しない気体加圧下で、攪拌又は静置状態で所定温度を保持することにより水熱合成を行う。

水熱合成の反応温度は、所望のものの合成し易さに影響し、通常100℃以上、好ましくは120℃以上、更に好ましくは130℃以上であって、通常300℃以下、好ましくは250℃以下、更に好ましくは180℃以下である。

反応時間は、所望のものの合成し易さに影響し、通常2時間以上、好ましくは3時間以上、更に好ましくは5時間以上であって、通常30日以下、好ましくは10日以下、更に好ましくは4日以下である。反応温度は、この時間の反応中、一定でもよいし段階的に変化させてもよい。

水熱合成後においては、生成物を分離する。生成物の分離方法は特に限定されないが、通常、濾過又はデカンテーション等により分離し、水洗後、室温（25℃）

から150℃以下の温度で乾燥し、生成物である有機テンプレートを含むゼオライト前駆体を分離できる。

次に、本発明に係るゼオライトの製造方法における焼成工程について説明する。

焼成工程は、上記のように水熱合成され分離されたゼオライト前駆体を、窒素で希釈した空気等の流通下又は減圧下で、所定の条件で加熱処理するプロセスであり、その結果、本発明のゼオライトが製造される。

この焼成工程においては、焼成条件を制御し、窒素を含む有機テンプレートの除去をコントロールして少なくとも所定量の炭素を含むか、又は少なくとも所定量の窒素と炭素を含むゼオライトが製造される。また、焼成により完全に有機テンプレートを除去した後に、含窒素化合物、例えばメチルアミン、エチルアミン等の有機アミン類等の有機化合物を細孔内に吸着させることにより、所定量の窒素と炭素を含むゼオライトを製造してもよい。このとき、ゼオライトには、窒素を含む有機テンプレート分子がその構造を保って残留していてもよいが、有機テンプレートが化学反応を起こして炭素又は水素の少なくとも1部が除かれた構造で残留しているのが好ましい。

含窒素化合物をゼオライトに残留させる場合、その含窒素化合物は、もとの有機テンプレートと比較して、炭素に対する窒素の含有量が高いものが好ましく、例えば前記のC/N重量比で表せば1.0～3.5程度であることが好ましい。なお、有機テンプレートが残留しているか否かは、例えばCHN元素分析、熱重量-質量分析(TG-MASS)等の解析手段により確認することができる。

焼成温度は、通常、200℃以上800℃以下であり、250℃以上が好ましく、280℃以上が更に好ましく、300℃以上が特に好ましい。一方、700℃以下が好ましく、500℃以下がより好ましく、ゼオライトがMe-シリコアルミノフォスフェートの場合には450℃以下が特に好ましく、ゼオライトがMe-アルミノフォスフェートの場合には440℃以下が特に好ましい。焼成温度を、好ましい温度範囲から選択することにより、炭素及び窒素の含有量の制御が容易であるという効果がある。焼成時間は、最高温度の保持時間が1分から15時間であり、2分から10時間が好ましく、5分から8時間がより好ましい。

焼成時の圧力は、減圧でも加圧でもよいが、通常は大気圧又は大気圧付近で行われる。

焼成は、通常、酸素を含有しないガス中で行ってもよいし、不活性ガス中に酸素を含有したガス中に行っても良い。ゼオライトがMe—アルミノフォスフェートの場合には、不活性ガス中に酸素を含有したガス中に行のが好ましい。ガス中に酸素を含有させた場合における酸素濃度は、下限が0.1 vol %であり、0.5 vol %以上が好ましく、1 vol %以上がより好ましく、2 vol %以上が更に好ましい。一方、含有させる酸素濃度は、上限が20 vol %であり、15 vol %以下が好ましく、10 vol %以下が更に好ましい。ガス中に酸素を含有させ且つガス中の酸素濃度をこの範囲で制御することにより、焼成時における有機テンプレートの発熱を抑制し、焼成の制御を容易にする効果がある。また、有機テンプレートの酸化分解に伴う急激な発熱を回避するために、窒素等の不活性ガス気流下で焼成した後、含酸素ガス気流中で焼成することもできる。この場合は、不活性ガス中での焼成時に有機テンプレートの一部が除去されているので、2段目の含酸素ガス中での焼成時の発熱を抑制することができ、上記同様に焼成時の制御が容易になる。酸素以外の含有ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが用いられるが、場合によっては水蒸気又は窒素酸化物を体積比で10%まで混合させても構わない。

本発明に係るゼオライトを得るための焼成条件の決定にあたっては、予めゼオライト前駆体の熱分解性を検証し、熱分解が開始する温度に近い温度で且つ低めの温度で焼成を行うのが好ましい。そのため、上記の温度範囲のなかでも、比較的 low の温度を採用し、酸素含有量が比較的 low なガスの存在下で行うのが耐久性向上の点で好ましい。

本発明の特性を持つゼオライトを製造する方法は、所望のMe—アルミノフォスフェート及びMe—シリコアルミノフォスフェートの構成元素の種類、構成比、フレームワーク密度等により上記の条件から選択することが挙げられるが、中でも、前記の好ましい構造指示材を用い、焼成温度を300～450℃、焼成時間2～8時間とし、不活性ガス雰囲気下又は酸素を上記好ましい範囲に記載の割合

で含有する不活性ガス雰囲気下の条件を選択することにより得られる傾向がある。

ゼオライトがMe—アルミノフォスフェートの場合には、例えば、酸素を3～7vol%含有する不活性ガス中で、300～440℃、4～8時間の反応条件を好適な焼成条件として挙げることができる。又、ゼオライトがMe—シリコアルミノフォスフェートの場合には、例えば不活性ガス中で、300～450℃、4～8時間の反応条件を好適な焼成条件として挙げることができる。

更に、必須の構成元素としてMeを含む場合には、特に酸素を上記好ましい範囲に記載の割合で含有する不活性ガス雰囲気下で焼成を行うことにより、更には、上記焼成温度範囲の中でも、比較的低めの温度、例えば300～400℃で、酸素を上記好ましい範囲に記載の割合で含有する不活性ガス雰囲気下で焼成を行うことにより得られる傾向がある。

焼成ガスは、焼成装置内に流通させてもよいし、させなくてもよいが、流通させる場合には、焼成するゼオライト前駆体に対する空間速度(GHSV: gaseous hourly space velocity)が所定の範囲であることが好ましい。その空間速度(GHSV)としては、10hr⁻¹以上、10000hr⁻¹以下が好ましく、20hr⁻¹以上、3000hr⁻¹以下がより好ましい。GHSVが小さすぎると、有機テンプレートの除去が遅くなり、GHSVが高すぎると、焼成に要するガス流量が大きすぎることになるので経済的に好ましくない。焼成装置としては、マッフル炉や、管状炉、キルン等の任意の加熱装置を用いることができ、固定床又は流動床形式で行われる。なお、ここでのGHSVは、単位時間当たりの「流すガス容量/ゼオライト前駆体容量」で表される。

以上の方法により、炭素又はこれと窒素とを所定量含有した本発明に係るゼオライトが製造される。

(本発明のゼオライトの使用)

本発明に係るゼオライトは、吸着材、酸反応や酸化反应用等の触媒、分離材、量子ドットや量子ワイヤー等の光学材料、磁気材料となる半導体微粒子や蛍光体、色素等のホストとして広く用いることができる。特に、繰り返し使用による結晶

構造の破壊が少なく、吸着特性の劣化が小さいことから、吸着材として好適に使用される。

(吸着材としての使用)

本発明に係るゼオライトは、構造破壊が起き難い等、耐久性に優れるので、繰り返し使用される吸着材として好ましく使用される。

特に、熱利用システム用の吸着材としての使用が好ましく、例えば、吸着材への吸着物質の吸着により発生する吸着熱、及び／又は、吸着物質が蒸発することにより発生する吸着物質の蒸発潜熱を利用する熱利用システム用の吸着材に好適に使用できる。なお、ここでいう熱利用システムとは、吸着熱として回収される熱エネルギーを他の物質を加熱するための熱源として利用し、及び／又は、蒸発潜熱として回収される熱エネルギー（冷熱）を他の物質を冷却するための熱源として利用するシステムを意味し、具体的には、蓄冷熱システム、吸着ヒートポンプ、除湿や加湿の調湿空調装置等が挙げられる。

本発明のゼオライトは、それ自体吸着性能を有するが、上記の熱利用システムに使用する場合には、その吸着特性として、25℃で測定した吸着等温線において相対蒸気圧0.01以上0.5以下の範囲で相対蒸気圧が0.15変化したときの吸着物質（例えば水）の吸着量変化が0.1g/g以上の相対蒸気圧域を有するものであることが好ましい。すなわち、0.01以上の相対蒸気圧で脱着でき、0.5以下の相対蒸気圧で吸着できるような比較的親水的なものが適している。なお、熱利用システムにおいては、そのシステムにより、150℃以上の高温の熱源を利用することも可能であり、脱着に必要な相対湿度を十分低くすることができる。しかし、吸着の場合は、外気温などの環境の影響を受けるので、吸着に必要な相対湿度を0.5より大きくすることは難しい。

ここで、熱利用システムの操作蒸気圧範囲は、脱着側相対蒸気圧（ $\phi 1a$ ）と吸着側相対蒸気圧（ $\phi 2a$ ）とによって決定される。 $\phi 1$ と $\phi 2$ は次式5，6により算出でき、 $\phi 1a$ と $\phi 2a$ との間が操作可能な相対蒸気圧範囲となる。

脱着側相対蒸気圧 ($\phi 1a$) = 平衡蒸気圧 (T_{low1}) / 平衡蒸気圧 (T_{high}) ...

5

吸着側相対蒸気圧 ($\phi 2a$) = 平衡蒸気圧 (T_{cool}) / 平衡蒸気圧 (T_{low2}) ...

6

ここで、平衡蒸気圧 (T_{low1})、平衡蒸気圧 (T_{high})、平衡蒸気圧 (T_{cool}) 及び平衡蒸気圧 (T_{low2}) は、それぞれ、 T_{low1} 、 T_{high} 、 T_{cool} 及び T_{low2} の温度における平衡蒸気圧を意味する。

又、この式中、 T_{high} (高温熱源温度) は、吸着材から吸着物質を脱着して吸着材を再生する際に加熱する熱媒の温度であり、 T_{low1} (低温熱源温度) は、凝縮器の吸着物質の温度であり、 T_{low2} (低温熱源温度) は、再生後の吸着材を吸着に共する際に冷却する熱媒の温度であり、 T_{cool} (冷熱生成温度) は、蒸発器の吸着物質の温度すなわち生成した冷熱の温度である。なお、平衡蒸気圧は、吸着物質の平衡蒸気圧曲線を用いて、温度から求めることができる。

上述した熱利用システムの吸着過程においては、低温熱源温度 T_{low2} が低ければ低いほど、吸着に必要な相対湿度が大きくなり、使用できる相対湿度が広くなる。しかし、実際には、吸着材が吸着物質を吸着する際に発生する吸着熱の除熱を完全に行うことは難しく、また外気温などの環境因子にも影響されるので、通常は、低温熱源温度 T_{low2} を 20°C 以下にすることは難しい。すなわち、吸着物質が水である場合において、例えば 10°C の冷熱生成温度 T_{cool} を得ようとする場合に、低温熱源温度 T_{low2} を 20°C とした場合の相対湿度 0.52 より大きい操作相対水蒸気圧範囲で操作するのは熱利用システムには適さない。

一方、上述した熱利用システムの脱着過程においては、高温熱源温度 T_{high} が高ければ高いほど、脱着に必要な相対湿度が小さくなり、使用できる相対湿度は広くなる。なお、システムにより高温熱源温度 T_{high} は 100°C 以上、場合によっては 120°C 以上、又は 200°C 近くの熱源を得ることも可能である。この場合には、例えば、低温熱源温度 T_{low1} が除熱の不具合や環境因子の影響等により上昇し、低温熱源温度 T_{low1} が 50°C となったと仮定しても、高温熱源温度 T_{high}

が 200℃ の場合には、相対湿度は 0.01 程度である。

以上のことから、本発明の熱利用システムでは、相対湿度が 0.01 から 0.5 の範囲で吸着量に変化する吸着特性を備えた本発明に係るゼオライトを吸着材として使用することが好ましい。

なお、相対蒸気圧が 0.15 変化したときの吸着物質の吸着量変化が 0.1 以上であるとは、上記相対蒸気圧範囲の比較的狭い相対蒸気圧変化で急激に吸着物質（例えば水）の吸着量に変化することを示している。こうした変化量は、比較的狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きいことを意味するので、同じ条件で同等の吸着量を得るために必要な吸着材の量を減らすことができ、冷却熱源と加熱熱源の温度差が小さくても熱利用システムを駆動することが可能となる。

本発明のゼオライトを吸着材として使用するに際しては、成形体として用いてもよい。成形体とする場合には、本発明のゼオライトの吸着特性をできるだけ低下させないように留意し、必要に応じて他の成分、例えば公知の吸着材用結合剤等の結合剤や本発明のゼオライト以外の他の吸着性物質等を混合した混合物で成形することができる。結合剤としては、例えばアルミナ、シリカ、粘土等の無機バインダーが挙げられる。その混合物は、攪拌造粒、噴霧造粒等による造粒、又は静水圧による成型方法（CIP）により造粒され、成形体に加工される。また、必要に応じて、成形体を破碎してもよい。

吸着材に含まれる本発明のゼオライトの含有割合は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上であり、100%であってもよい。100%の場合とは、本発明のゼオライトのみを構成材料として吸着材が構成されている場合である。

（蓄冷熱システムへの適用）

次に、本発明のゼオライトからなる、又は本発明のゼオライトを含む吸着材を、蓄冷熱システムに適用した態様について説明する。

図1は、本発明の蓄冷熱システムの一例を示す概念図である。本発明の蓄冷熱システム11は、循環水供給器12と、吸脱着器13と、及び蒸発器兼凝縮器14とを主要な構成とする吸着式蓄冷熱装置を備えている。ここで、吸脱着器13

は、吸着材を備え、蒸発器兼凝縮器 1 4 から吸着物質（例えば水）が供給されたり、蒸発器兼凝縮器 1 4 に吸着物質を供給する装置である。蒸発器兼凝縮器 1 4 は、吸着物質を蒸発させて吸脱着器 1 3 に供給するための蒸発器と、吸脱着器 1 3 から供給された吸着物質を凝縮するための凝縮器とを兼ね備える装置である。循環水供給器 1 2 は、吸脱着器 1 3 に高温水 A を供給したり低温水 B を供給する装置である。

この蓄冷熱システム 1 1 は、（構成 a）廃熱（循環水供給器 1 2 の循環水）を吸着材（吸脱着器 1 3 内）に供給して吸着材から吸着物質（例えば水）を脱着するための構成と、（構成 b - 1）蒸発器兼凝縮器 1 4 から供給された吸着物質が吸着材に吸着する際に発生する熱（吸着熱）を暖機運転の必要な機器に供給する構成、及び／又は、（構成 b - 2）蒸発器兼凝縮器 1 4 から供給された吸着物質が吸着材に吸着する際に発生する吸着物質の蒸発潜熱を冷房用冷凍機内を循環する冷却媒体に供給する構成と、を備えるシステムである。

吸着材の機能を利用した吸着式蓄冷熱装置は、吸着材が吸着物質を吸脱着する能力を駆動源として利用している。吸着式蓄冷熱装置においては、吸着物質として、水、エタノール又はアセトンなどが使用できるが、中でも安全性、価格及び蒸発潜熱の大きさから、水が最も好ましく、かかる吸着物質は、水蒸気として吸着材に吸着される。

本発明のゼオライト自体からなる吸着材又はこれを含む吸着材は、既述したように、繰り返し使用時における優れた構造強度を持つ機械的特性及び吸着特性を有しているので、蓄冷熱システム用の吸着材として好適に使用可能である。中でも、狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きい吸着特性を有する吸着材は、同じ条件で同等の吸着量を得るために必要な吸着材の量を減らすことができるので特に好ましいと共に、冷却熱源と加熱熱源の温度差が小さくても蓄冷熱装置を駆動できるという利点がある。

（吸着ヒートポンプへの適用）

次に、本発明のゼオライトからなる又は含む吸着材を、吸着ヒートポンプに適

用した態様について説明する。

図 2 は、本発明の吸着ヒートポンプの一例を示す概念図である。本発明の吸着ヒートポンプ 2 1 は、吸着物質と、吸着物質を吸脱着する吸着材と、吸着材が充填され且つ吸着物質の吸脱着により発生した熱を熱媒に伝達する吸脱着器 2 2，2 3 と、吸着物質の蒸発により得られた冷熱を外部へ取り出す蒸発器 2 4 と、吸着物質の凝縮により得られた温熱を外部へ放出する凝縮器 2 5 とから主に構成されている。吸脱着器 2 2，2 3 には、循環水供給器 2 6，2 7 から高温水又は低温水が供給され、各吸脱着器 2 2，2 3 と蒸発器 2 4 及び凝縮器 2 5 との間には開閉バルブ 2 8～3 1 が取り付けられている。

吸着ヒートポンプの作動原理としては、例えば、(1) 開閉バルブ 2 9，3 0 が開いており、吸脱着器 2 2 には循環水供給器 2 6 から低温水が供給され、吸脱着器 2 3 には循環水供給器 2 7 から高温水が供給された場合において、(i) 吸脱着器 2 2 においては、吸着材が蒸発器 2 4 から供給された吸着物質（例えば水）を吸着し、その吸着時に発生する吸着熱により温水が得られ、(ii) 吸脱着器 2 3 においては、吸着材が吸着物質を脱着し、その脱着時に発生する蒸発潜熱により冷水が得られる。一方、(2) 開閉バルブ 2 8，3 1 が開いており、吸脱着器 2 2 には循環水供給器 2 6 から高温水が供給され、吸脱着器 2 3 には循環水供給器 2 7 から低温水が供給された場合において、(i) 吸脱着器 2 2 においては、吸着材が吸着物質を脱着し、その脱着時に発生する蒸発潜熱により冷水が得られ、(ii) 吸脱着器 2 3 においては、吸着材が蒸発器 2 4 から供給された吸着物質（例えば水）を吸着し、その吸着時に発生する吸着熱により温水が得られる。

吸着ヒートポンプ 2 1 は、開閉バルブの操作により、こうした 2 つの動作を繰り返して常時冷却水を得ることができる熱利用システムである。こうした吸着ヒートポンプの構成と作動原理についてのより詳しい内容は、例えば特開 2 0 0 2 - 3 7 2 3 3 2 に記載されている。

本発明の吸着ヒートポンプは、本発明のゼオライトからなる吸着材又はそれを含む吸着材を適用した吸着ヒートポンプであり、その吸着材は、既述したように、繰り返し使用時における優れた構造強度を持つ機械的特性及び吸着特性を有して

いるので、吸着ヒートポンプ用の吸着材として好適に使用可能である。中でも、狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きい吸着特性を有する吸着材は、同じ条件で同等の吸着量を得るために必要な吸着材の量を減らすことができるので特に好ましいと共に、冷却熱源と加熱熱源の温度差が小さくても吸着ヒートポンプを駆動できるという利点がある。

(除湿空調装置への適用)

次に、本発明のゼオライトからなる又は含む吸着材を、除湿空調装置に適用した態様について説明する。

図3は、本発明の除湿空調装置の一例を示す概念図である。本発明の除湿空調装置61は、吸着物質（例えば水）を吸脱着可能な吸着材と、その吸着材を備えた吸脱着器61と、吸着材を再生させるための機構63とを備えた装置である。なお、この除湿空調装置61には、必要により調湿されるための空気62（調湿用空気ともいう。）を流通させるための空気経路（図示しない）、又は、調湿した後の空気を強制排気させるための装置（図示しない）を設けてもよい。

吸脱着器61は、吸着材と調湿用空気62とが十分に接触可能な形状となっていればよく、その形状としては、ハニカム構造を持つロータ形状等が挙げられる。

吸着材を再生させるための機構63は、(i)除湿用途の場合においては、吸着材の再生のために必要な80℃程度の熱を吸脱着器61に供給できる熱供給機構であればよい。また、(ii)装置の内部で電気加熱等によって熱を発生させる場合においては、ヒーター、加熱コイル等の熱源、熱を十分に吸脱着器61に伝えるためのブロー等の機構であればよい。また、(iii)装置外部から熱源を得る場合においては、その高温ガスを供給する配管等の機構であればよい。このときの外部からの熱源は、吸着ヒートポンプ同様特に限定されず、例えばガスエンジンやガスタービンなどのコージェネレーション機器及び燃料電池などが挙げられる。また、(iv)加湿用途の場合においては、再吸湿させるための高湿度空気が流通する経路であればよい。

除湿空調装置を用いた調湿の動作方法について、図4を参照しつつその一例を

具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

図 4 は、除湿空調装置であるデシカント空調装置の一例を概念図である。デシカント空調装置 70 は、処理空気経路 71 と、再生空気経路 72 と、吸着材を付着させたデシカントロータ 73 と、2つの顕熱交換器 74, 75 と、加熱源からの熱供給機構 76 と、加湿器 77 とを主な構成機器としている。処理空気は、デシカントロータ 73 で除湿され、デシカントの水分吸着熱によって温度上昇する。処理空気は、その後、第 1 の顕熱交換器 74 で再生空気と熱交換して冷却された後、加湿器 77 で加湿され、空調空間 78 に供給される。その一方で、再生空気は、外部空間から取り入れられ、第 1 の顕熱交換器 74 で処理空気と熱交換して温度上昇した後、熱供給機構 76 によって加熱されて相対湿度が低下した状態でデシカントロータ 73 を通過し、デシカントロータ 73 の水分を脱着再生する。再生後の再生空気の顕熱分は、加熱前の再生空気と第 2 の顕熱交換器 75 で熱交換して回収した後、外部 79 に放出される。

この除湿空調装置に、本発明のゼオライトからなる吸着材又はそれを含む吸着材を適用することにより、その吸着材は、既述したように、繰り返し使用時における優れた構造強度を持つ機械的特性及び吸着特性を有しているので、除湿空調装置用の吸着材として好適に使用可能である。

又、上記の原理に準じて、例えば、吸着材から水分を脱着させた再生後の空気を室内に供することにより、加湿を行うことも可能である。

(適用用途と吸着特性)

本発明のゼオライトを吸着材に使用した熱利用システムは、吸着熱として回収される熱エネルギーを他の物質を加熱するための熱源として利用し、及び／又は、蒸発潜熱として回収される熱エネルギー（冷熱）を他の物質を冷却するための熱源として利用するシステムであり、具体的には、上述したように、蓄冷熱システム、吸着ヒートポンプ、除湿や加湿の調湿空調装置等が挙げられる。

こうした熱利用システムにおいては、吸着物質（例えば水）は蒸気として吸着材に吸着されるが、その吸着材は、狭い相対蒸気圧範囲で吸着物質の吸着量変化

が大きい材料であることが好ましい。この吸着特性は、吸着材が使用される用途によって多少相違する。

最初に、本発明の吸着材が吸着ヒートポンプに適用される場合における好ましい吸着特性について説明する。

吸着ヒートポンプに適用される吸着材は、その吸着材に含まれる本発明のゼオライトが、25℃で測定した吸着等温線において、相対蒸気圧0.05以上、0.30以下の範囲で相対蒸気圧が0.15変化したときに、吸着物質である水の吸着量変化が0.1 g/g以上の相対蒸気圧域を有することが望ましい。このとき、吸着物質である水の吸着量変化は、好ましくは、0.12 g/g以上、より好ましくは0.15 g/g以上、更に好ましくは0.18 g/g以上である。

こうした吸着特性が好ましい理由を、100℃以下の比較的低温のガスエンジンコージェネレーション、固体高分子型燃料電池又は自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合で説明する。なお、水を吸着物質とした場合の操作蒸気圧範囲で説明する。

100℃以下の比較的低温のガスエンジンコージェネレーション、固体高分子型燃料電池又は自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合において、例えば、高温熱源温度が80℃で低温熱源温度が30℃の場合には、操作蒸気圧範囲（ $\phi 1a \sim \phi 2a$ ）は0.09～0.29となる。同様に、高温熱源温度が60℃で低温熱源温度が30℃の場合には、操作相対水蒸気圧範囲は（ $\phi 1a \sim \phi 2a$ ）は0.21～0.29となる。また、特開2000-140625号の記載を基に自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合について推算すると、高温熱源温度が約90℃で低温熱源温度が30℃であり、この場合には、操作相対水蒸気圧範囲（ $\phi 1a \sim \phi 2a$ ）は0.06～0.29となる。

これらより、上記の排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合においては、操作相対水蒸気圧範囲（ $\phi 1a \sim \phi 2a$ ）は0.05～0.30、更に好ましくは0.06～0.29となる。したがって、加熱により相対水蒸気圧を下げて

吸着材を再生する際においては、相対水蒸気圧が0.05、好ましくは0.06以上の範囲で脱着が完了する吸着特性を備えた吸着材を用いることが好ましい。一方、吸着という点では、相対水蒸気圧0.30、好ましくは0.29以下の範囲で十分な吸着量が得られる吸着特性を備えた吸着材を用いることが好ましい。

以上より、適用される操作湿度範囲の中で吸着量の変化が大きい材料が好ましく、通常は、相対水蒸気圧0.05～0.30好ましくは0.06～0.29の範囲において、上述したように、吸着量が大きく変化する材料が好ましい。

上記吸着特性を有する吸着材は、本発明のゼオライトからなる、又はこれを含む吸着材の中から選定すればよいが、特にFe、Ni、Co、Mg及びZnから選ばれる少なくとも1種類のMe元素を含むアルミノフوسفェート、又は、特にFe、Ni、Co、Mg及びZnから選ばれる少なくとも1種類のMe元素を含むシリコアルミノフوسفェートであることが好ましく、それらの中でもMeがFeであるものが特に好ましい。なお、骨格構造については、AEI、CHA及びLEVから選ばれる構造であるものが好ましい。本発明のゼオライトがアルミノフوسفェートの場合、含まれるMe金属の割合が、骨格構造を形成する酸素以外の元素全体に対するMeのモル比 $(Me) / (Me + Al + P)$ で0.01以上0.15以下、好ましくは0.02以上0.1以下であることが望ましい。又、本発明のゼオライトがシリコアルミノフوسفェートの場合、含まれるMe金属の割合が、骨格構造を形成する酸素以外の元素全体に対する「Me + Si」のモル比 $(Me + Si) / (Me + Si + Al + P)$ で0.01以上0.15以下、好ましくは0.02以上0.1以下であることが望ましい。

次に、本発明の吸着材が蓄冷熱システムに適用される場合における好ましい吸着特性について説明する。

蓄冷熱システムに適用される吸着材は、その吸着材に含まれる本発明のゼオライトが、55℃で測定した吸着等温線において、相対蒸気圧0.02での吸着物質の吸着量が0.15 g/g以下であり、相対蒸気圧0.1での吸着物質の吸着量が0.10 g/g以上であり、相対蒸気圧0.02以上0.1以下の範囲で相

対蒸気圧が0.05変化したときの吸着物質の吸着量変化が0.05 g/g以上となる相対蒸気圧領域を有することが望ましい。また、55℃で測定した吸着等温線において、相対蒸気圧0.02での吸着物質の吸着量が0.12 g/g以下であり、相対蒸気圧0.1での吸着物質の吸着量が0.13 g/g以上であり、相対蒸気圧0.02以上0.1以下の範囲で相対蒸気圧が0.05変化したときの吸着物質の吸着量変化が0.05 g/g以上、特に0.08 g/g以上となる相対蒸気圧領域を有することがより望ましい。また、相対蒸気圧0.02での吸着物質の吸着量が0.04 g/g以下であり、相対蒸気圧0.1での吸着物質の吸着量が0.15 g/g以上であり、相対蒸気圧0.02以上0.1以下の範囲で相対蒸気圧が0.05変化したときの吸着物質の吸着量変化が0.10 g/g以上となる相対蒸気圧領域を有するものが特に望ましい。

こうした吸着特性が好ましい理由を、自動車に装着される蓄冷熱システムで説明する。

自動車に搭載される蓄冷熱システムでは、廃熱で加熱された90℃程度の温水により吸脱着器が90℃程度に加熱され、加熱された吸脱着器内の吸着材が吸着物質を脱着し、その際に発生する蒸発潜熱により、冷却器内を循環する冷媒が冷却されて凝縮器が10℃程度に冷却される。このとき、それらの間の相対蒸気圧は約0.02となるので、相対蒸気圧0.02における吸着物質の吸着量が小さいことが好ましい。なお、吸脱着器の温度が90℃以下の低い温度（例えば60～85℃程度）となる場合、又は、凝縮器の温度が10℃よりも高い温度（例えば15～30℃程度）となる場合には、それらの間の相対蒸気圧は0.02よりも大きくなるので、0.02よりも高い相対蒸気圧で十分な脱着が行われることが必要である。したがって、相対蒸気圧0.02の条件下における吸着物質の吸着量は、より小さいことが好ましい。

なお、自動車等においては、吸脱着器の温度はラジエータで冷却された冷却水により45～60℃程度となり、蒸発器の温度は熱交換器により10℃程度となる場合がある。この場合、吸脱着器と蒸発器との間の相対蒸気圧は約0.10となるので、相対蒸気圧0.10における吸着物質の吸着量は大きいものが好まし

い。すなわち、この操作湿度範囲の中で、吸着量の変化が大きい吸着材を用いることが好ましいのである。

上記吸着特性を有する吸着材は、本発明に係るゼオライトからなる又は含む吸着材の中から選定すればよいが、特に、(a) (Me-) アルミノフوسفェートで、そのMeがFeである鉄アルミノフوسفェートであるか、(b) (Me-) シリコアルミノフوسفェートで、そのMeがFeである鉄シリコアルミノフوسفェートであること、が望ましい。骨格構造については、CHA構造であるものが好ましい。、又、上記(a)の場合には、含まれるMe金属の割合が、骨格構造を形成する酸素以外の元素全体に対するMeのモル比 ($(Me) / (Me + Al + P)$) で0.03以上0.25以下、好ましくは0.04以上0.20以下であることが望ましく、上記(b)の場合には、含まれるMe金属の割合が、骨格構造を形成する酸素以外の元素全体に対する「Me + Si」のモル比 ($(Me + Si) / (Me + Si + Al + P)$) で0.03以上0.25以下、好ましくは0.04以上0.20以下であることが望ましい。

以上、吸着ヒートポンプ及び蓄冷熱システムを例にした熱利用システムと吸着特性との関係について説明したが、上記の好ましい吸着特性を示すゼオライトを選択し、それを含有する吸着材を利用した場合には、本発明のゼオライトの性能に起因する吸着材の耐久性のみならず、従来の吸着材に対比して、吸着プロセスがより低い相対蒸気圧条件下で起こり、脱着プロセスがより高い相対蒸気圧条件下で起こることとなる。その結果、わずかな相対湿度変化によりその吸着量が変化することになるので、廃熱が多量に発生し、エアコンを使用することで燃費が更に低下する問題を抱える自動車に搭載する吸着ヒートポンプや、蓄冷熱システムの吸着材として好ましく適用することができる。

以上説明したように、本発明のゼオライト及びそれを含む吸着材は、特に吸着物質の吸脱着を繰り返し行う吸着材として使用した場合において、繰り返し使用による吸着性能の劣化が少ないという好ましい特性を有している。従って、吸着材への吸着物質の吸着により発生する吸着熱、及び／又は、吸着物質が蒸発することにより発生する吸着物質の蒸発潜熱を利用する熱利用システム、具体的には、

蓄冷熱システム、吸着ヒートポンプ、除湿空調装置のような、吸着材への吸着質の吸脱着を例えば数十万回以上も行うような過酷な条件での使用に耐えうるという有益な効果を有する。

<実施例>

以下、実施例と比較例により本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例 1-1～1-3、及び実施例 2-1～2-3 のゼオライトは、いずれも、これを焼成して炭素含有量を 0.3 重量%未満とした場合に焼成前の骨格構造が保たれるものである。

又、実施例及び比較例中の各物性は下記の測定条件で行った。

<粉末 X 線回折 (XRD) 測定条件>

X 線源: Cu-K α 線 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)

出力設定: 40 kV · 30 mA

測定時光学条件: 発散スリット = 1°

散乱スリット: 1°

受光スリット: 0.2 mm

回折ピークの位置: 2θ (回折角)

測定範囲: $2\theta = 4 \sim 50^\circ$

試料: めのう乳鉢を用いて人力で粉砕した試料約 100 mg を用い、同一形状のサンプルホルダーを使用して試料量がほぼ一定となるようにした。

<CN 分析>

PERKIN ELMER 2400 SeriesII CHNS/O Analyzer を用いて行った。

<元素分析>

試料を空気流通下、550℃で6時間焼成し、塩酸に溶解した後、ICP法により組成分析を行った。

<重量減少率測定>

試料を、空気 10 ml/min 流通下、昇温速度 10℃/min、試料約 10

mg の条件で熱重量分析を行い、200℃、350℃及び700℃の重量から、上記に従って重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を求めた。

<吸着特性（25℃）>

25℃における水蒸気吸着量を水蒸気吸着量測定装置（ベルソープ18：日本ベル（株）製）により測定した。

空気恒温槽温度：50℃

吸着温度：25℃

初期導入圧力：3.0 torr

導入圧力設定点数：0

飽和蒸気圧：23.755 torr

平衡時間：500秒

試料：120℃で5時間真空排気処理したのち測定した。

<吸着特性（55℃）>

55℃における水蒸気吸着量を水蒸気吸着量測定装置（ベルソープ18：日本ベル（株）製）により以下の方法で測定した。

空気恒温槽温度：60℃

吸着温度：55℃

初期導入圧力：3.0 torr

導入圧力設定点数：0

飽和蒸気圧：118.11 torr

平衡時間：500秒

試料：120℃で5時間真空排気処理したのち測定した。

<有効水吸着量の測定>

真空デシケーター中で室温（25℃）の飽和水蒸気雰囲気中に一日放置した試料約10mgを熱重量分析計（島津製作所製：TGA-50）を用いて、乾燥空気

10 ml/min 流通下、室温 (25℃) より昇温速度 10℃/min で 250℃ まで昇温した。室温 (25℃) の飽和水蒸気吸着状態の試料重量に対する、室温 (25℃) から 100℃ までで脱離した水の重量% を有効水吸着量とした。

< 耐久性試験 - 1 >

試料約 0.5 g を、内径約 20 mm (開口部内径約 15 mm)、高さ約 40 mm のガラス容器に入れ、25℃・湿度 60% に保たれた環境に設置された温度プログラムが可能なオープン内に入れた。オープン内での温度サイクルとしては、40℃・20 分保持した後、2℃/分で 100℃ まで昇温し、100℃ で 20 分保持した後、2℃/分で 40℃ まで冷却する、というサイクルを 100 回繰り返した。

< 耐久性試験 - 2 >

試料を 90℃ に保たれた真空容器内に保持し、真空状態と 90℃ の飽和水蒸気雰囲気それぞれ 90 秒曝す操作を 500 回繰り返した。

< 耐久性試験 - 3 : 水熱試験 >

テフロン (登録商標) で内張りされたステンレス製オートクレーブ (内容積約 100 ml (内径 42 mm)) の底部に 0.2 g の純水を入れた。試験中に液体の水と試料とが接触するのを避けるため、長さ約 20 mm の足のついたテフロン (登録商標) 製の試料皿 (外径 40 mm) に試料を 0.2 g 入れ、オートクレーブ内に密封した。そのオートクレーブを 100℃ に保たれた恒温乾燥機で 24 時間保持した後に取り出し、室温 (25℃) まで放冷した。

(実施例 1-1)

水熱合成と焼成を行い、窒素含有ゼオライトを以下のように作製した。

先ず、水 28.05 g に 85% リン酸 11.53 g を加え、これに擬ベーマイト (25% 水含有、コンデア製) 5.44 g をゆっくりと加えて攪拌した。これ

をA液とした。A液とは別に、硫酸第一鉄7水和物5.56g、モルホリン4.35g、トリエチルアミン5.06g及び水29gを混合した液を調製した。これをA液にゆっくりと加て3時間攪拌し、以下の組成を有するゲル状の出発反応物を得た。

0.4FeSO₄ : 0.8Al₂O₃ : P₂O₅ : 1.0モルホリン : 1.0トリエチルアミン : 70H₂O

得られた出発反応物をテフロン（登録商標）内筒の入った200ccのステンレス製オートクレーブに仕込み、静置状態で180℃で1日間反応させた。反応後冷却して、デカンテーションにより上澄みを除いて沈殿物を回収した。沈殿物を水で3回洗浄した後濾別し、120℃で乾燥し、ゼオライト前駆体を得た。

このゼオライト前駆体を粉末X線回折（XRD）により同定したところ、純粋なCHA構造であることがわかった。

乾燥後のゼオライト前駆体の一部（13mg）を用いて熱重量分析を行った。熱重量分析は、熱重量分析計（島津製作所TGA-50）を用い、ヘリウムで希釈した空気（酸素濃度7vol%）を30mL/minで流通させながら、室温（25℃）から700℃まで10℃/minで昇温して行った。その結果を図5に示す。

次に、得られたゼオライト前駆体から3gを採取し、縦型の石英焼成管に入れ、空気175mL/分、窒素325mL/分の混合ガス（酸素濃度7vol%）を流通させながら、0.35℃/分で350℃まで昇温し、そのまま350℃（この温度は、図5に示した熱重量分析による分解温度付近の温度である。）で6時間焼成を行い、窒素含有ゼオライトである焼成物を得た。この焼成物をXRDにより同定した。図6は、得られた回折パターンであり、純粋なCHA構造（FD14.5T/nm³）であることがわかった。

焼成物のCN分析により、炭素：2.3重量%、窒素：1.1重量%であり、C/N重量比は2.12であった。元素分析の結果は、Al、P及びFeの合計に対する各成分の構成割合（モル比）で、Al：37.8mol%、P：50m

0.1%、Fe: 12.2mol%であった。水蒸気吸着量(25℃)は2.7重量%であった。焼成物の焼成物の吸着特性(55℃)測定により、図7に示すような吸着等温線が得られた。上記式3から求めた細孔利用率は0.9であった。焼成物の耐久性試験-1後の水蒸気吸着量は、25℃・相対蒸気圧 $P/P_s = 0.5$ で、2.7重量%であり、低下は認められなかった。

図8は、焼成物の耐久性試験-1後のXRDパターンであり、CHA構造が確認されると共に、結晶性の顕著な低下は認められなかった。このとき、繰り返し前後でのXRD測定試料の重量はほぼ一定とした。焼成物の耐久性試験-1前後の粒子を観察した結果、粒子の破碎は観られなかった。図9は、焼成物の耐久性試験-2後のXRDパターンであり、CHA構造が確認された。耐久性試験-2後の焼成物における25℃・相対蒸気圧0.5での水蒸気吸着量は、2.7重量%であった。又、焼成物の重量減少率(g1)及び重量減少率(g2)を測定した。

これらの結果を表1に示す。

(実施例1-2)

実施例1-1において、焼成温度を340℃、流通ガス中の酸素濃度を5vol%とした以外は実施例1-1と同様にして、窒素含有ゼオライトである焼成物を得た。

得られた焼成物の窒素含有量は、1.7重量%、炭素含有量は3.1重量%、C/N重量比は1.83であった。実施例1と同様に測定したXRDパターンから、純粋なCHA構造($FD = 14.5 \text{ T/nm}^3$)であることが判明した。

また、水蒸気吸着量(25℃)は2.7重量%であった。上記式3から求めた細孔利用率は0.9であった。耐久性試験-1を行ったところ、吸着量の低下は認められず、結晶性にも変化がなかった。又、焼成物の重量減少率(g1)及び重量減少率(g2)を測定した。結果を表1に示す。

(実施例1-3)

実施例1-1において、焼成温度を400℃、流通ガス中の酸素濃度を0.2

v o 1 %とした以外は実施例 1—1 と同様にして、窒素含有ゼオライトである焼成物を得た。

得られた焼成物の窒素含有量は 1. 7 重量%、炭素含有量は 5. 0 重量%、C /N重量比は 2. 8 6 であった。実施例 1—1 と同様に測定した XRD パターンから、純粋な CHA 構造 ($FD \quad 14.5 T/nm^3$) であることが判明した。また、水蒸気吸着量 (25℃) は 23 重量%であった。上記式 3 から求めた細孔利用率は 0. 77 であった。耐久性試験—1 を行ったところ、吸着量の低下は認められず、結晶性にも変化がなかった。又、焼成物の重量減少率 (g 1) 及び重量減少率 (g 2) を測定した。結果を表 1 に示す。

(比較例 1—1)

実施例 1—1 において、焼成温度を 550℃とした以外は実施例 1—1 と同様にして、鉄アルミノフوسفェートである焼成物を得た。

得られた焼成物の窒素及び炭素含有量は測定下限 (0. 3 重量%) 未満であった。実施例 1 と同様に測定した XRD パターンから、純粋な CHA 構造 ($FD \quad 14.5 T/nm^3$) であることが判明した。水蒸気吸着量 (25℃) は 30 重量%であった。上記式 3 から求めた細孔利用率は 1 であった。耐久性試験—1 を行ったところ、試験後の吸着量は 15 重量%と大きく低下した。図 10 及び図 11 は、耐久性試験—1 前後の XRD パターンであり、試験後の結晶性の低下が認められた。又、焼成物の重量減少率 (g 1) 及び重量減少率 (g 2) を測定した。結果を表 1 に示す。

(比較例 1—2)

水 26 g に 85%リン酸 11. 5 g を加え、これに擬ベーマイト (25%水含有、コンデア製) 5. 44 g をゆっくりと加え、2 時間攪拌した。これに、硫酸第一鉄 7 水和物 8. 3 g を水 26 g に溶かした液を加え、さらにモルホリン 2. 18 g とシクロヘキシルアミン 7. 43 g を混合した液をゆっくりと加えてさらに 2 時間攪拌した。そして、以下の組成を有するゲル状の出発反応物を得た。

$0.6\text{FeSO}_4 : 0.8\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : 0.5\text{モルホリン} : 1.5\text{シクロヘキシルアミン} : 60\text{H}_2\text{O}$

得られた出発反応物をテフロン（登録商標）内筒の入った0.2Lのステンレス製オートクレーブに仕込み、静置状態で200℃で12時間反応させた。反応後冷却して、デカンテーションにより上澄みを除いて沈殿物を回収した。沈殿物を水で3回洗浄した後濾別し、120℃で乾燥した。得られた固体を比較例1-1と同様に焼成し、鉄アルミノフォスフェートである焼成物を得た。

得られた焼成物の窒素及び炭素含有量は測定下限（0.3重量%）未満であった。元素分析の結果、Al、P及びFeの合計に対する各成分の構成割合（モル比）で、Al：36.9mol%、P：50mol%、Fe：13.1mol%であった。

XRDパターンから純粋なCHA構造（FD 14.5 T/nm³）であることが判明した。水蒸気吸着量（25℃）は30重量%であった。上記式3から求めた細孔利用率は1であった。耐久性試験-1の結果、試験後の吸着量は10重量%と大きく低下した。図12及び図13は、耐久性試験前後のXRDパターンであり、試験後の結晶性の低下が認められた。また、耐久性試験後の粒子を観察したところ、完全に粉化していた。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。結果を表1に示す。

（比較例1-3）

比較例1-1と同様の方法で水熱合成、乾燥及び焼成を行った。得られた固体1gを内径6mmのパイレックス（登録商標）管に充填し、Heガス500mL/h流通下、300℃で2時間処理した。He流通下、室温（25℃）まで放冷した後、流通ガスをアンモニア（NH₃）を10vol%含むHeガス500mL/hに切り替え、室温（25℃）で2時間処理した。その後、流通ガスをHeガスに切り替えて室温（25℃）でパージを行った。

得られた固体のCN分析を行ったところ、窒素：11.5重量%、炭素は検出

下限（0.3重量％）未満であった。この固体を80℃で3hr真空排気した後、25℃・相対蒸気圧0.5での水蒸気吸着量は、30重量％であった。上記式3から求めた細孔利用率は1であった。図14は、NH₃処理した固体のXRDパターンであり、CHA構造（FD 14.5）であることがわかった。図15は、NH₃処理した固体の耐久性試験—1後のXRDパターンであり、アモルファス化しているのが確認された。これらの結果から、ゼオライトの細孔構造がほぼ完全に破壊されており、水蒸気吸着量が大幅に低下していることは明らかである。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。結果を表1に示す。

（比較例1—4）

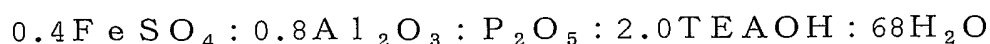
焼成ガスを窒素、焼成温度を325℃とした以外は実施例1—1と同様にして固体を得た。

CN分析を行ったところ、窒素2.7重量％、炭素10.0重量％であり、本発明の範囲外であった。この固体の水蒸気吸着量（25℃）は、7.1重量％であった。上記式3から求めた細孔利用率は0.24であった。本発明の範囲内にある実施例1—1のゼオライトの水蒸気吸着量（27重量％）と比較して吸着量が劣っていることが明らかである。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。結果を表1に示す。

（比較例1—5）

窒素含有量が本発明の範囲の下限未満である鉄アルミノフォスフェートを米国特許4554143の実施例11にしたがって合成した。

水32gに85％リン酸11.6gを加え、これにアルミニウムイソプロポキシド16.4gをゆっくりと加え、3時間攪拌した。これに、硫酸第一鉄7水和物5.6gを加え、さらに35重量％テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAOH）水溶液42.1gを混合した液を加えてさらに3時間攪拌した。そして以下の組成を有するゲル状の出発反応物を得た。



得られた出発反応物をテフロン（登録商標）内筒の入った0.2Lのステンレス製オートクレーブに仕込み、静置状態で200℃で42時間反応させた。反応後冷却して、遠心分離機により沈殿物を回収した。沈殿物を水で洗浄、濾別し、120℃で乾燥した。乾燥後の固体はXRDパターンからCHA構造であることが判明した。元素分析によると、Al、P及びFeの合計に対する各成分の構成割合（モル比）で、Al：44.7mol%、P：50mol%、Fe：4.3mol%であった。

得られたテンプレート含有ゼオライトの一部を採取し、焼成温度を450℃、流通ガスを窒素、焼成時間を2時間とした以外は実施例1-1と同様に焼成した。

焼成後の固体は、XRD測定からCHA構造（FD 14.5 T/nm³）であることが判明した。焼成によって得られたゼオライトの窒素含有量は、測定下限（0.3重量%）未満、炭素含有量は約1.0重量%であり、本発明の範囲外であった。得られた固体の25℃、相対蒸気圧0.5における水蒸気吸着量は20重量%であった。

得られた固体について、耐久性試験-2を行った。試験後の25℃、相対蒸気圧0.5における水蒸気吸着量は10重量%であり、試験前の50%まで低下していた。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	重量減量率 (g1)	重量減量率 (g2)	炭素 含有量 重量%	窒素 含有量 重量%	細孔 利用率1	水蒸気吸着量 (重量%)		XRDパターン	粒子形状
						耐久性試験前	耐久性試験後		
実施例 1-1	0.31	4.84	2.3	1.1	0.9	27	27 ^(a, b)	耐久性試験-1後 CHA構造	耐久性試験-1後 粉化せず
実施例 1-2	0.33	6.47	3.1	1.7	0.9	27	27 ^(a)	CHA構造	-
実施例 1-3	0.24	8.68	5.0	1.7	0.77	23	23 ^(a)	CHA構造	-
比較例 1-1	0.1未満	0.1未満	0.3未満	0.3未満	1	30	15 ^(a)	アモルファス化	-
比較例 1-2	0.1未満	0.1未満	0.3未満	0.3未満	1	30	10 ^(a)	アモルファス化	完全に粉化
比較例 1-3	10.1	5.10	0.3未満	11.5	1	30	-	アモルファス化 ^(a)	-
比較例 1-4	6.32	9.94	10.0	2.7	0.24	7.1	-	-	-
比較例 1-5	0.3	1.5	1.0	0.3未満	-	20	10 ^(b)	アモルファス化	-

注： a: 耐久性試験-1、 b: 耐久性試験-2

(実施例 2-1)

炭素含有シリコアルミノフォスフェートを以下のように作製した。

まず、水 180 g に 85%リン酸 87.1 g を加え、これに擬ベーマイト（25%水含有、コンデア製）57.2 g をゆっくりと加え、3時間攪拌した。これをA液とした。A液とは別に、fumed シリカ（アエロジル 200）5.04 g、モルホリン 36.6 g 及び水 240 g を混合した液を調製した。これをA液にゆっくりと加えた。更に、トリエチルアミン 47.0 g を加え、これを3時間攪拌し、以下の組成を有するゲル状の出発反応物を得た。

$0.2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.9\text{P}_2\text{O}_5 : 1\text{モルホリン} : 1.1\text{トリエチルアミン} : 60\text{H}_2\text{O}$

得られた出発反応物をテフロン（登録商標）内筒の入った 1 L のステンレス製オートクレーブに仕込み、100 rpm で攪拌しながら 190℃ で 60 時間反応させた。反応後冷却して、デカンテーションにより上澄みを除いて沈殿物を回収した。沈殿物を水で 3 回洗浄した後濾別し、120℃ で乾燥した。乾燥した固体（シリコアルミノフォスフェート前駆体）の元素分析を行った。その結果、アルミニウムとリンとケイ素の合計に対する各成分の構成割合（モル比）は、ケイ素が 7.9%、アルミニウムが 48.7%、リンが 43.3% であった。

次に、得られた固体（シリコアルミノフォスフェート前駆体）を、 $\text{GHSV} = \text{約 } 6000 \text{ h}^{-1}$ の空気流通下、室温（25℃）から 350℃ まで約 1℃/min で昇温し、350℃ で 6 時間空気流通気流下で焼成し、焼成物を得た。

焼成物の XRD 測定により、図 16 に示すような CHA 構造（ $\text{FD } 14.5 \text{ T/nm}^3$ ）を示す XRD パターンが得られた。上記式 4 から求めた細孔利用率 2 は 0.89 であった。焼成物の焼成物の吸着特性（25℃）測定により、図 17 に示すような吸着等温線が得られた。焼成物の CN 分析により、炭素：3.5 重量%、窒素：1.0 重量% を含有していることが確認された。焼成物の有効水吸着量は、20.4 重量% であった。

焼成物の耐久性試験 - 3 後に行った XRD 測定により、図 18 に示すような C

HA構造を示すXRDパターンが得られた。焼成物の耐久性試験－3後の有効水吸着量は、18.4重量%であった。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。これらの結果を表2に示す。又、焼成物を耐久性試験－2に供したところ、十分な耐久性が確認された。

この焼成物は、耐久性試験－2で繰り返し回数を数千回としても十分な耐久性を示した。

更に、この焼成物は、吸着ヒートポンプ、調湿システムに適用した場合の数十万回の吸脱着の繰り返しに対する耐久性を有する

（実施例2－2）

炭素含有鉄シリコアルミノフوسفエートを以下のように作製した。

先ず、水28.05gに85%リン酸11.5gを加え、これに擬ベーマイト（25%水含有、コンデア製）6.26gをゆっくりと加え、3時間攪拌した。これに、硫酸第一鉄7水和物2.78gを水29gに溶かし、それにfumedシリカ（アエロジル200）1.2gを加えた液を加え、更にモルホリン4.35gとトリエチルアミン5.64gを混合した液をゆっくりと加えて更に3時間攪拌した。そして以下の組成を有するゲル状の出発反応物を得た。

$0.2\text{FeSO}_4 : 0.4\text{SiO}_2 : 0.92\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : 1.0\text{モルホリン} : 1.0$
トリエチルアミン： $60\text{H}_2\text{O}$

得られた出発反応物をテフロン（登録商標）内筒の入った0.2Lのステンレス製オートクレーブに仕込み、静置状態で180℃で1日間反応させた。反応後冷却して、デカンテーションにより上澄みを除いて沈殿物を回収した。沈殿物を水で3回洗浄した後濾別し、120℃で乾燥した。乾燥した固体（鉄シリコアルミノフوسفエート前駆体）の元素分析を行った。その結果、アルミニウムとリンと鉄とケイ素の合計に対する各成分の構成割合（モル比）は、Al：43.9mol%、P：40.3mol%、Fe：6.1mol%、Si：9.7mol%であった。

乾燥後の固体の一部（12.7 mg）を用いて熱重量分析を行った。熱重量分析は、熱重量分析計（島津製作所 TGA-50）を用い、ヘリウムで希釈した空気（酸素濃度 7 vol %）を 30 mL/min で流通させながら、室温（25℃）から 700℃まで 10℃/min で昇温して行った。その結果を図 19 に示す。

次に、得られた固体（鉄シリコアルミノフォスフェート前駆体）を、酸素濃度 7% の窒素希釈空気を GHSV = 約 6000 hr⁻¹ で流通させながら、室温（25℃）から 420℃まで 0.5℃/min で昇温し、420℃（この温度は、図 19 に示した熱重量分析による分解温度付近の温度である。）で 6 時間焼成し、焼成物を得た。

焼成物の XRD 測定により、図 20 に示すような CHA 構造（FD 14.5 T/nm³）を示す XRD パターンが得られた。上記式 3 から求めた細孔利用率 1 は 0.77 であり、上記式 4 から求めた細孔利用率 2 は 0.91 であった。焼成物の吸着特性（55℃）測定により、図 21 に示すような吸着等温線が得られた。焼成物の CN 分析により、炭素：3.2 重量%、窒素：1.1 重量% を含有していることが確認された。焼成物の有効水吸着量は、16.7 重量% であった。焼成物の耐久性試験-3 後に行った XRD 測定により、図 22 に示すような CHA 構造を示す XRD パターンが得られた。焼成物の耐久性試験-3 後の有効水吸着量は、15.5 重量% であった。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

（実施例 2-3）

実施例 2-2 において、焼成ガスを窒素、焼成温度を 450℃とした以外は、実施例 2-2 と同様に焼成を行い、炭素含有鉄シリコアルミノフォスフェートを得た。

焼成物の XRD 測定により、図 13 に示すような CHA 構造（FD 14.5 T/nm³）を示す XRD パターンが得られた。上記式 4 から求めた細孔利用率 2 は 0.85 であった。焼成物の CN 分析により、炭素：5.0 重量% を含有していることが確認されたが、窒素は検出下限（0.3 重量%）以下であった。焼

成物の有効水吸着量は、15.7重量%であった。焼成物の耐久性試験－3後に行ったXRD測定により、図24に示すようなCHA構造を示すXRDパターンが得られた。焼成物の耐久性試験－3後の有効水吸着量は、15.7重量%であった。焼成物の耐久性試験－2後に行ったXRD測定により、図25に示すようなCHA構造を示すXRDパターンが得られた。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。これらの結果を表2に示す。

（比較例2－1）

実施例2－1と同様の方法で水熱合成し、乾燥した固体を空気流通下、焼成温度を550℃とした以外は、実施例2－1と同様にして焼成を行い、炭素を含有しないシリコアルミノフォスフェートを得た。

焼成物のXRD測定により、図26に示すようなCHA構造（FD 14.5 T/nm³）を示すXRDパターンが得られた。上記式3，4から求めた細孔利用率1，2はいずれも1であった。焼成物のCN分析により、炭素及び窒素とも検出下限（0.3重量%）以下であった。焼成物の有効水吸着量は、22.8重量%であった。焼成物の耐久性試験－3後に行ったXRD測定により、図27に示すようなアモルファス状態を示すXRDパターンが得られた。このことから、焼成物の細孔構造が破壊されており、吸着容量が著しく低下していると考えられる。又、焼成物の重量減少率（g1）及び重量減少率（g2）を測定した。これらの結果を表2に示す。

（比較例2－2）

実施例2－2と同様の方法で水熱合成し、乾燥した固体を窒素で希釈した空気流通下（酸素濃度7vol%、GHSV＝約6000hr⁻¹）、焼成温度を550℃とした以外は、実施例2－2と同様に焼成を行い、炭素を含有しない鉄シリコアルミノフォスフェートを得た。

焼成物のXRD測定により、図28に示すようなCHA構造（FD 14.5 T/nm³）を示すXRDパターンが得られた。上記式3，4から求めた細孔利

用率 1, 2 はいずれも 1 であった。焼成物の CN 分析により、炭素及び窒素とも検出下限 (0.3 重量%) 以下であった。焼成物の有効水吸着量は、18.3 重量% であった。焼成物の耐久性試験 - 3 後に行った XRD 測定により、図 29 に示すようなアモルファス状態を示す XRD パターンが得られた。焼成物の耐久性試験 - 3 後に行った有効水吸着量は、6.8 重量% であった。焼成物の耐久性試験 - 2 後に行った XRD 測定により、図 30 に示すようなアモルファス状態を示す XRD パターンが得られた。このことから、焼成物の細孔構造が破壊されており、吸着容量が著しく低下していると考えられる。又、焼成物の重量減少率 (g 1) 及び重量減少率 (g 2) を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

(比較例 2-3)

実施例 2-2 と同様に水熱合成し、乾燥した固体を、窒素気流下で焼成温度を 325℃ とした以外は、実施例 2-2 と同様に焼成を行い、本発明の範囲を超えて炭素を含有する鉄シリコアルミノフォスフェートを得た。

焼成物の XRD 測定により、CHA 構造 ($FD = 14.5 \text{ T/nm}^3$) が確認された。上記式 4 から求めた細孔利用率 2 は 0.57 であった。焼成物の CN 分析により、炭素: 8.9 重量%、窒素: 1.9 重量% を含有していることが確認された。焼成物の有効水吸着量は、10.5 重量% であった。又、焼成物の重量減少率 (g 1) 及び重量減少率 (g 2) を測定した。表 2 に結果を示す。このことから、本発明の範囲を超えて炭素を含有すると吸着量が少ないことは明らかである。

(比較例 2-4)

米国特許 6395674 の実施例 5 に従って、SAPO-34 の前駆体の焼成を行って SAPO-34 を得た。

即ち、水 18 g に 85% リン酸 15.4 g および擬ベーマイト (水 25 重量% 含有) 9.2 g をゆっくり加え、攪拌した。さらに水 10 g を加え 1 時間攪拌し、これを A 液とした。A 液とは別に fumed シリカ (アエロジル 200) 4.1

g、モルホリン 11.6 g、水 15 g を混合した液を作り、これを A 液にゆつくりと加えた。さらにこれに水 24 g を加え、3 時間攪拌した。得られた混合物をテフロン内筒の入った 200 ml ステンレス製オートクレーブに仕込み、200°C で 24 時間反応させた。反応後、冷却してデカンテーションにより上澄みを除去し、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を水で 3 回洗浄した後、濾別し、120°C で 12 時間乾燥した。得られた固体は粉末 X 線回折測定により純粋な CHA 構造 ($FD\ 14.5\ T/nm^3$) であることが確認された。その固体を米国特許 6395674 号公報 実施例 5 に記載されているように、He 気流中、450°C で 1 時間焼成し、炭素含有量が 8.5 重量% である SAPO-34 を得た。又、焼成物の重量減少率 (g1) 及び重量減少率 (g2) を測定した。表 2 に結果を示す。

結果を表 2 に示す。

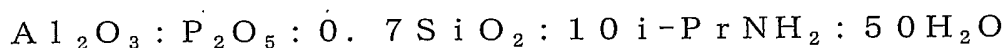
(比較例 2-5)

He 気流中での焼成温度を 625°C とした以外は比較例 2-4 と同様にして、米国特許 6395674 号公報 実施例 5 に記載されている SAPO-34 を得た。又、焼成物の重量減少率 (g1) 及び重量減少率 (g2) を測定した。表 2 に結果を示す。

(比較例 2-6)

前記 R.T. Yang ら、Langmuir, 2003, 19, 2193-2200 の記載に準じて、シリコアルミノフォスフェートを合成した。

即ち、水 52 g に 85% リン酸 5 g を加え、攪拌しながら、アルミニウムイソプロポキシド 8.9 g をゆつくりと加え、3 時間攪拌した。これに、コロイダルシリカ (LUDOX-AS, 40wt% SiO₂) 4.55 g を加えた。さらに、攪拌しながら、イソプロピルアミン 25.6 g を滴下して加え、以下の組成を有する出発混合物を得た。



こうして得られた出発混合物をテフロン内筒の入った内容積150mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、160℃で120時間反応させた。反応後、室温まで冷却して、デカンテーションより沈殿物を分離し、濾過、水洗して生成物を回収した。

得られた生成物を、粉末X線回折測定を行ったところ、純粋なGIS構造($FD\ 15.3\text{ T/nm}^3$)が確認された。結果を図31に示す。

得られた生成物を、上記文献の表-2の条件に従って焼成し、熱重量分析を行った。即ち、得られた生成物約10mgを熱重量分析計(島津製作所TGA-50)を用いて、He気流中、(30cc/min)、5℃/minで325℃まで昇温し、325℃で1時間処理したのち、室温まで冷却した。そののち、He気流をAir気流(30cc/min)に切り替え、10℃/minで700℃まで昇温し、得られた焼成物の熱重量分析を行った。結果を表2に示す。

(比較例2-7)

上記文献の表-2の条件に従って、He気流中での昇温速度を40℃/minとした以外は比較例2-6と同様にHe気流中での焼成を行い、得られた焼成物について、Air気流中での熱重量分析を行った。結果を表2に示す。

(比較例2-8)

先ず、水30gに85%リン酸16.1g及び擬ベーマイト(25%水含有、コンデア製)9.52gをゆっくりと加え、攪拌した。これをB液とした。B液とは別に、fumedシリカ(アエロジル200)2.52g、モルホリン6.1g、トリエチルアミン7.1g及び水40gを混合した液を調製した。これをB液にゆっくりと加えて、3時間攪拌し、以下の組成を有する出発反応物を得た。

$0.6\text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{ P}_2\text{O}_5 : 1\text{ モルホリン} : 1\text{ トリエチルアミン} : 60\text{ H}_2\text{O}$

得られた出発反応物をテフロン（登録商標）内筒の入った 200 cc のステンレス製オートクレーブに仕込み、回転させながら 190℃ で 24 時間反応させた後、200℃ に昇温して 24 時間反応させた。反応後冷却して、デカンテーションにより上澄みを除いて沈殿物を回収した。沈殿物を水で 3 回洗浄した後濾別し、120℃ で乾燥した。乾燥した固体（シリコアルミノフォスフェート前駆体）の元素分析を行った。その結果、アルミニウムとリンとケイ素の合計に対する各成分の構成割合（モル比）は、ケイ素が 11.6%、アルミニウムが 49.0%、リンが 39.4% であった。

次に、得られた固体（シリコアルミノフォスフェート前駆体）を、焼成ガスとして窒素、焼成温度を 450℃ とした以外は実施例 2-1 と同様に焼成処理を行い、焼成物を得た。

焼成物の XRD 測定により、CHA 構造 ($FD = 14.5 \text{ T/nm}^3$) であることが確認された。上記式 3 から求めた細孔利用率 1 は 0.83 であり、上記式 4 から求めた細孔利用率 2 は 0.77 であった。焼成物の CN 分析により、炭素：7.5 重量%、窒素：0.6 重量% を含有していることが確認された。焼成物の有効水吸着量は、14.0 重量% であった。焼成物の耐久性試験-3 後に行った XRD 測定により、CHA 構造であることが確認された。焼成物の耐久性試験-3 後の有効水吸着量は、12.0 重量% であった。又、焼成物の重量減少率 (g_1) 及び重量減少率 (g_2) を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

(比較例 2-9)

米国特許第 4,440,871 号公報に従い、AFI 構造を有するシリコアルミノフォスフェートの合成を行った。

即ち、7.69 g の 85 重量% リン酸と 33.29 g の水を混合し、4.58 g の擬ベーマイトを加え、均質になるまで混合し、3 時間攪拌を継続した。次いでこの混合物に 37 重量% HCl 1.08 g を加え、次いでフュームドシリカ（アエロジル 200）2.16 g を加え、均質になるまで混合した。最後に 18.6 g の 35 重量% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH)

水溶液を加え、均質になるまで攪拌した。この反応混合物の一部をテフロンでライニングしたステンレス鋼製のオートクレーブに封入し、オーブン中で150℃で168時間加熱した。固体反応生成物をデカンテーション、水洗、濾過により回収し、水洗した。得られた固体を室温で空気中にて乾燥した。XRD測定により、ほぼ純粋なAFI構造($FD = 17.3 \text{ T/nm}^3$)であることが確認された。得られた焼成物の窒素含有量は1.0重量%、炭素含有量は7.2重量%、C/N重量比は7.20であった。また、又、焼成物の重量減少率(g1)及び重量減少率(g2)を測定した。結果を表2に示す。

表 2

	ゼオライト種	重量減少率 (g1)	重量減少率 (g2)	炭素含有量 重量%	窒素含有量 重量%	細孔利用率2	有効水吸着量(重量%)		XRDパターン
							耐久試験前	耐久試験-3後	
実施例2-1	SAPO	重量% 0.1未満	重量% 3.49	重量% 3.5	重量% 1.0	0.89	20.4	18.4	耐久試験後 CHA構造 ^a
実施例2-2	FAPSO	重量% 1.55	重量% 5.49	重量% 3.2	重量% 1.1	0.91	16.7	15.5	CHA構造 ^a
実施例2-3	FAPSO	重量% 0.43	重量% 5.40	重量% 5.0	重量% 0.3未満	0.85	-	15.7	CHA構造 ^b
比較例2-1	FAPSO	重量% 0.1未満	重量% 0.1未満	重量% 0.3未満	重量% 0.3未満	1	22.8	-	アモルファス化 ^a
比較例2-2	FAPSO	重量% 0.1未満	重量% 0.1未満	重量% 0.3未満	重量% 0.3未満	1	18.3	6.8	アモルファス化 ^b
比較例2-3	SAPO	重量% 3.2	重量% 10.0	重量% 8.9	重量% 1.9	0.57	10.5	-	-
比較例2-4	SAPO	重量% 0.36	重量% 10.86	重量% 8.5	重量% 0.77	-	13.2	-	-
比較例2-5	SAPO	重量% 0.38	重量% 9.54	重量% 7.9	重量% 0.30	-	14.7	-	-
比較例2-6	SAPO	重量% 0.82	重量% 13.07	重量% 6.09 (文献 ⁽¹⁾ 値)	重量% 5.01 (文献 ⁽¹⁾ 値)	-	8	-	・焼成前の構造は、GIS、 ・焼成で破壊(文献 ⁽¹⁾ 記載)
比較例2-7	SAPO	重量% 0.65	重量% 13.64	重量% 5.95 (文献 ⁽¹⁾ 値)	重量% 4.84 (文献 ⁽¹⁾ 値)	-	8	-	・焼成前の構造はGIS ・焼成で破壊(文献 ⁽¹⁾ 記載)
比較例2-8	SAPO	重量% 0.61	重量% 6.38	重量% 7.5	重量% 0.6	0.77	14	12	CHA構造 ^a
比較例2-9	SAPO	重量% 3.4	重量% 9.2	重量% 7.2	重量% 1.0	-	3.2	-	-

* a : 耐久性試験-3 後、 b : 耐久性試験-2、3 後とも

* 上記表中、SAPOは、シリコアルミノフォスフェートを、FAPSOは、鉄シリコアルミノフォスフェートを意味する

* 文献⁽¹⁾ : R. T. Yangら、Langmuir, 2003, 19, 2193-2200

尚、上記実施例 1-1～1-3 で得られた鉄含有アルミノフォスフェート及び、実施例 2-1～2-3 で得られた炭素含有シリコアルミノフォスフェート及び炭素含有鉄シリコアルミノフォスフェートは、下記に従って繰り返し耐久性試験を行った場合、該試験前の結晶構造が保持されるものである。

繰り返し耐久試験：

ゼオライトを 90℃ に保たれた真空容器内に保持し、真空状態と 90℃ の飽和水蒸気雰囲気それぞれ 90 秒曝す操作を 500 回繰り返す。

又、上記に従って繰り返し耐久性試験を行った場合、25℃ における相対蒸気圧 0.5 における水蒸気吸着量が試験前の 80% 以上である。

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2003 年 6 月 20 日付けで出願された日本特許出願（特願 2003-176318）、2003 年 6 月 20 日付けで出願された日本特許出願（特願 2003-176319）に基づいており、その全体が引用により援用される。

<産業上の利用可能性>

本発明のゼオライトによれば、特に吸着材として使用した場合に、吸着容量が大きく且つ繰り返しの使用に伴う粒子の粉化、結晶構造の破壊やそれに伴う吸着容量の低下が起こらないという優れた効果を有する。

また、本発明のゼオライトを含有する吸着材を利用する熱利用システムは、上記本発明のゼオライトを含有する吸着材を用いていることにより、システムの耐久性に優れるという効果を有する。

請 求 の 範 囲

1. フレームワーク密度が 10 T/nm^3 以上 16 T/nm^3 以下であり、炭素含有量が 1 重量% 以上 6 重量% 以下であるゼオライトであって、下記 (1) 又は (2) を満足するゼオライト。

(1) 窒素含有量が 0.5 重量% 以上 12 重量% 以下であり、アルミニウムが Me で一部置換されていてもよいアルミノフォスフェートである。

(2) アルミニウムが Me で一部置換されていてもよいシリコアルミノフォスフェートであり、当該シリコアルミノフォスフェートを焼成して炭素含有量を 0.3 重量% 未満とした場合に焼成前の骨格構造が保たれるシリコアルミノフォスフェートである。

(ただし、上記 (1) 及び (2) に於ける Me は、周期表 2A 族、7A 族、8 族、1B 族及び 2B 族の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素である。)

2. 骨格構造が IZA が定めるコードで表された AEI、AFR、AFS、AFT、AFX、ATS、CHA、ERI、LEV、LTA 及び VFI から選ばれる構造であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のゼオライト。

3. Me が Fe、Ni、Co、Mg 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のゼオライト。

4. 該アルミノフォスフェートの骨格構造を構成する Me、Al 及び P の各モル比が、下記式 1-1 ~ 1-3 を満足することを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

$0 \leq x \leq 0.3 \dots 1-1$ (x は、Me、Al 及び P の合計に対する Me のモル比を示す)

$0.2 \leq y \leq 0.6 \cdots 1-2$ (y は、Me、Al 及び P の合計に対する Al のモル比を示す)

$0.3 \leq z \leq 0.6 \cdots 1-3$ (z は、Me、Al 及び P の合計に対する P のモル比を示す)

5. Me のモル比が、下記式 $1-1'$ を満足することを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載のゼオライト。

$0.001 \leq x \leq 0.3 \cdots 1-1'$ (x は、Me、Al 及び P の合計に対する Me のモル比を示す)

6. 該アルミノフوسفェートにおける C/N 重量比が 1.0 以上 4.0 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

7. 該アルミノフوسفェートにおける Me に対する窒素のモル比が 0.2 以上 3 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

8. 該シリコアルミノフوسفェートの骨格構造を構成する Me、Al、P 及び Si の各モル比が下記式 $2-1 \sim 2-4$ を満足するシリコアルミノフوسفェートである請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

$0 \leq x \leq 0.3 \cdots 2-1$ (x は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する Me のモル比を示す)

$0.2 \leq y \leq 0.6 \cdots 2-2$ (y は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する Al のモル比を示す)

$0.3 \leq z \leq 0.6 \cdots 2-3$ (z は、Me、Al、P 及び Si の合計に対する P のモル比を示す)

$0.001 \leq w \leq 0.3 \cdots 2-4$ (w は、Me、Al、P 及び Si の

合計に対する S_i のモル比を示す)

9. 窒素含有量が 0.5 重量%以上 12 重量%以下で、アルミニウムが Me で一部置換されていてもよいアルミノフوسفェートである請求の範囲第 1 項～第 7 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

10. アルミニウムが Me で一部置換されていてもよいシリコアルミノフوسفェートであり、当該シリコアルミノフوسفェートを焼成して炭素含有量を 0.3 重量%未満とした場合に焼成前の骨格構造が保たれるシリコアルミノフوسفェートである請求の範囲第 1 項～第 3 項及び第 8 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

11. 下記に従って該ゼオライトの繰り返し耐久性試験を行った場合、該試験前の結晶構造が保持されることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

繰り返し耐久試験：

ゼオライトを 90℃に保たれた真空容器内に保持し、真空状態と 90℃の飽和水蒸気雰囲気それぞれ 90 秒曝す操作を 500 回繰り返す。

結晶構造の保持：

同一装置、同一測定条件、同一サンプルホルダー、同一サンプル重量で XRD 測定を行った場合に、試験後の最強ピーク強度が、試験前の最強ピーク強度の 50% 以上であること。ただし、ピーク強度は、ピーク高さであり、ピークトップのカウント数からバックグラウンドのカウント数を差し引いたものである。

12. 下記に従って該ゼオライトの繰り返し耐久性試験を行った場合、25℃における相対蒸気圧 0.5 における水蒸気吸着量が試験前の 80% 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれか 1 項に記載のゼオライト。

繰り返し耐久試験：

ゼオライトを90℃に保たれた真空容器内に保持し、真空状態と90℃の飽和水蒸気雰囲気それぞれ90秒曝す操作を500回繰り返す。

13. 請求の範囲第1項～第12項のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法であって、少なくともゼオライトを構成する金属元素の化合物を構造指示材の存在下で水熱合成し、得られたゼオライト前駆体を酸素濃度が20vol%以下の雰囲気で焼成することを特徴とするゼオライトの製造方法。

14. 該ゼオライト前駆体を酸素濃度が0.1vol%以上の雰囲気で焼成することを特徴とする請求の範囲第13項に記載のゼオライトの製造方法。

15. 該ゼオライト前駆体を焼成する温度が、300℃以上450℃以下であることを特徴とする請求の範囲第13項又は第14項に記載のゼオライトの製造方法。

16. 該ゼオライト前駆体を焼成する時間が、4時間以上8時間以下であることを特徴とする請求の範囲第13項～第15項のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。

17. 該ゼオライト前駆体が2種以上の構造指示材の存在下で水熱合成されたものであり、当該構造指示材が、(1)窒素を含む脂環式複素環化合物、(2)シクロアルキル基を有するアミン、及び(3)アルキル基を有するアミン、からなる群の2以上の群から選択されたものであることを特徴とする請求項13～16のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。

18. 該ゼオライト前駆体が、モルフォリン、シクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、N、N-ジイソプロピルエチルアミン、

N-メチル-n-ブチルアミン、イソブチルアミン、ヘキサメチレンジイミン、N，N-ジエチルエタノールアミン及びN，N-ジメチルエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種類の含窒素有機化合物からなる構造指示材の存在下で合成されたものであることを特徴とする請求の範囲第13項～第16項のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。

19. 該ゼオライト前駆体を酸素濃度が0.1vol%以上20vol%以下の雰囲気中で、300℃以上440℃以下で4時間以上8時間以下焼成することを特徴とする請求の範囲第13項～第18項のいずれか1項に記載のゼオライトの製造方法。

20. 請求の範囲第1項～第12項のいずれか1項に記載のゼオライトを含むことを特徴とする吸着材。

21. ゼオライトが、25℃で測定した吸着等温線において、相対蒸気圧0.01以上0.5以下の範囲で相対蒸気圧が0.15変化したときの吸着物質の吸着量変化が0.1g/g以上の相対蒸気圧域を有することを特徴とする請求の範囲第20項に記載の吸着材。

22. 吸着材への吸着物質の吸着により発生する吸着熱、及び／又は、吸着物質の蒸発潜熱を利用する熱利用システムに使用されることを特徴とする請求の範囲第20項又は第21項に記載の吸着材。

23. 前記熱利用システムが、(a) 廃熱を吸着材に供給して吸着物質を脱着するための構成と、(b-1) 吸着物質が吸着材に吸着する際に発生する吸着熱を暖機運転の必要な機器に供給するための構成、及び／又は(b-2) 吸着物質が吸着材に吸着する際に発生する吸着物質の蒸発潜熱を冷房用冷凍機内を循環する冷却媒体に供給する構成を有する蓄冷熱システムであることを特徴とする

請求の範囲第22項に記載の吸着材。

24. 前記蓄冷熱システムに使用される吸着材であって、当該吸着材に含まれるゼオライトが、55℃で測定した吸着等温線において、相対蒸気圧0.02以上0.1以下の範囲で相対蒸気圧が0.05変化したときの吸着物質の吸着量変化が0.05 g/g以上となる相対蒸気圧領域を有することを特徴とする請求の範囲第23項に記載の吸着材。

25. 55℃で測定した吸着等温線において、相対蒸気圧0.02での吸着物質の吸着量が0.12 g/g以下であり、相対蒸気圧0.1での吸着物質の吸着量が0.13 g/g以上であることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の吸着材。

26. 前記熱利用システムが吸着ヒートポンプであることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の吸着材。

27. 吸着材への吸着物質の吸着により発生する吸着熱及び／又は吸着物質の蒸発潜熱を利用する熱利用システムに於いて、該吸着材が請求の範囲第20項～第26項のいずれか1項に記載の吸着材であることを特徴とする熱利用システム。

28. 請求の範囲第20項～第25項のいずれか1項に記載の吸着材を用いることを特徴とする蓄冷熱システム。

29. 請求の範囲第20項～第22項及び第26項のいずれか1項に記載の吸着材を用いることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

30. 請求の範囲第20項又は第21項に記載の吸着材を用いることを特徴とする調湿空調装置。

図 1

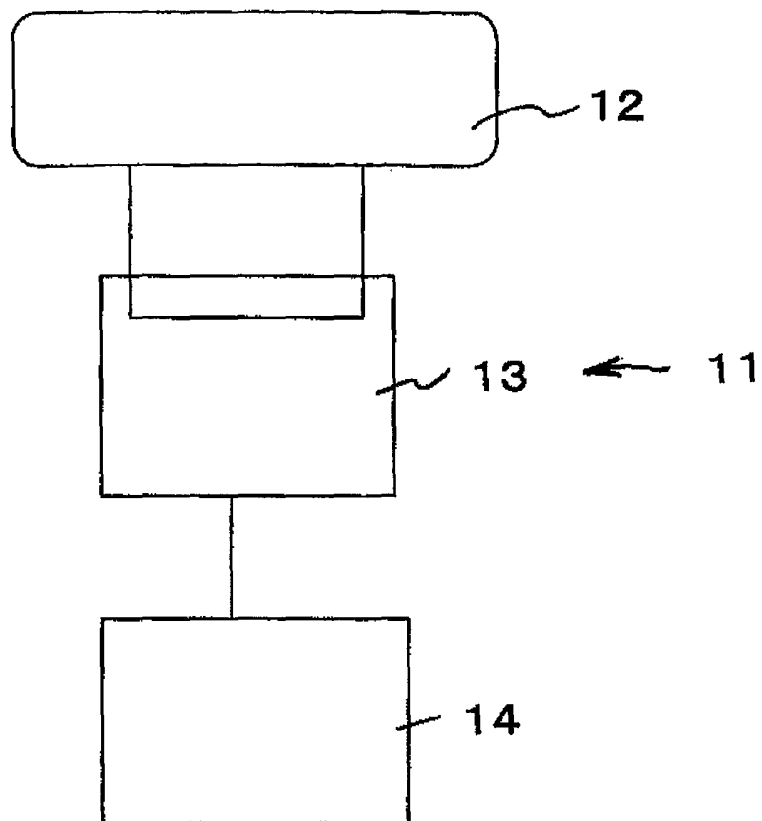


図 2

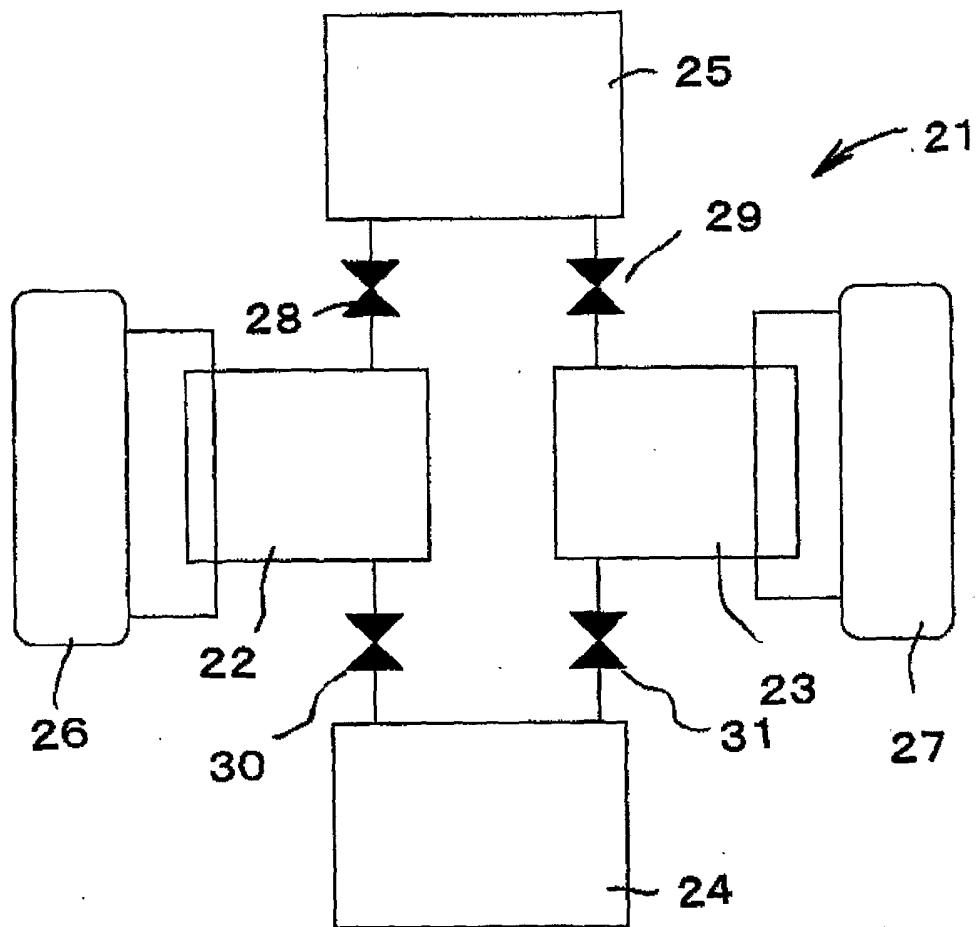


図 3

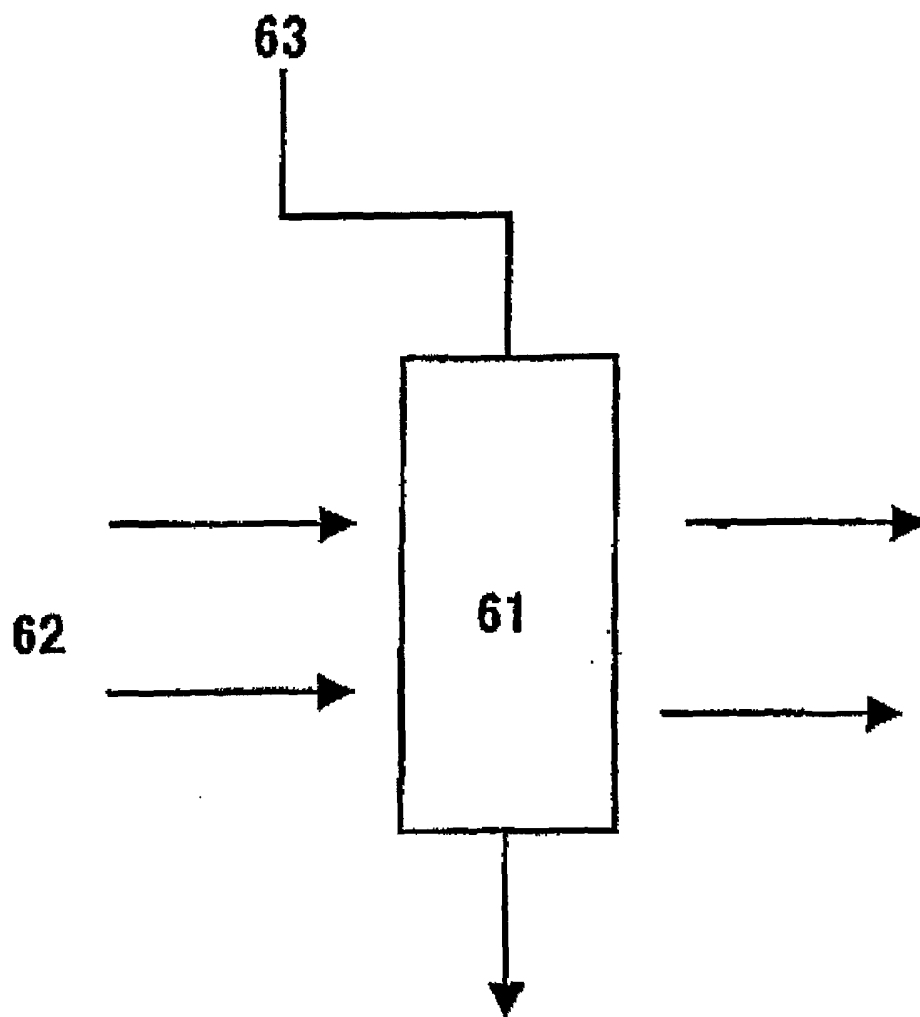


図 4

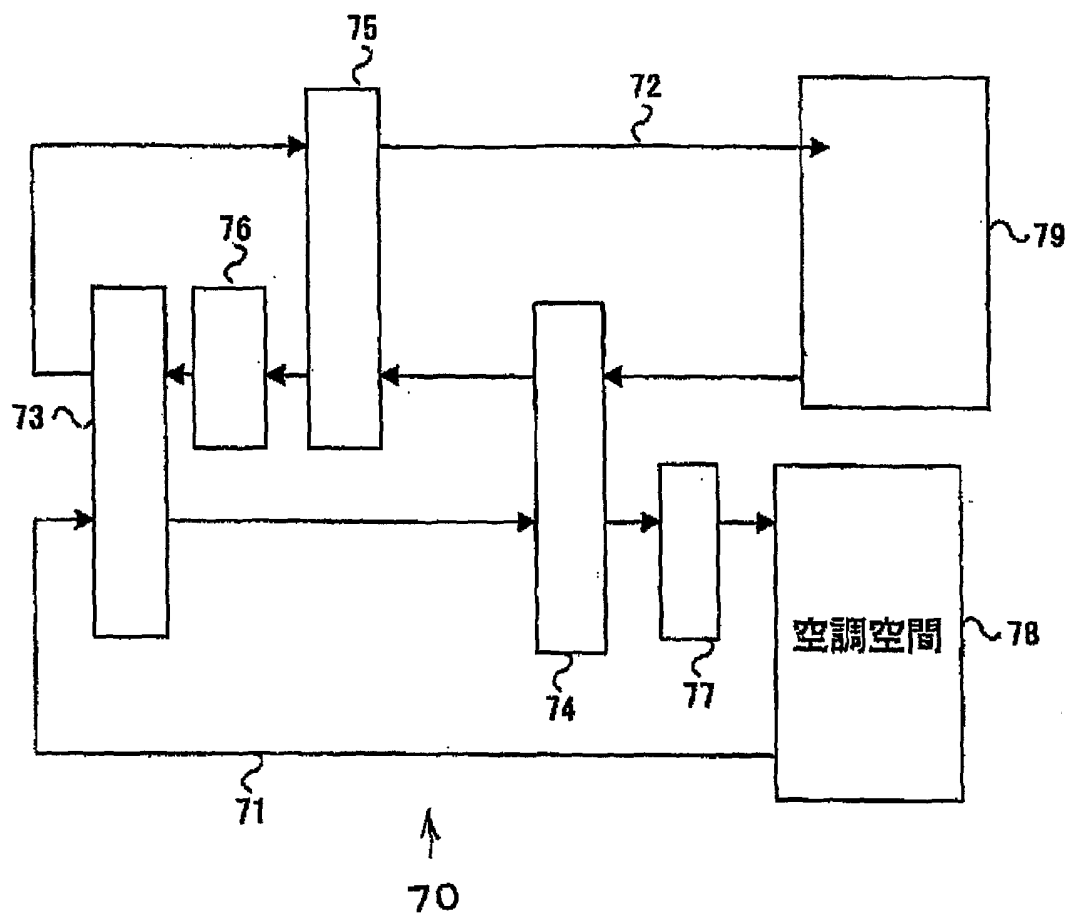


図 5

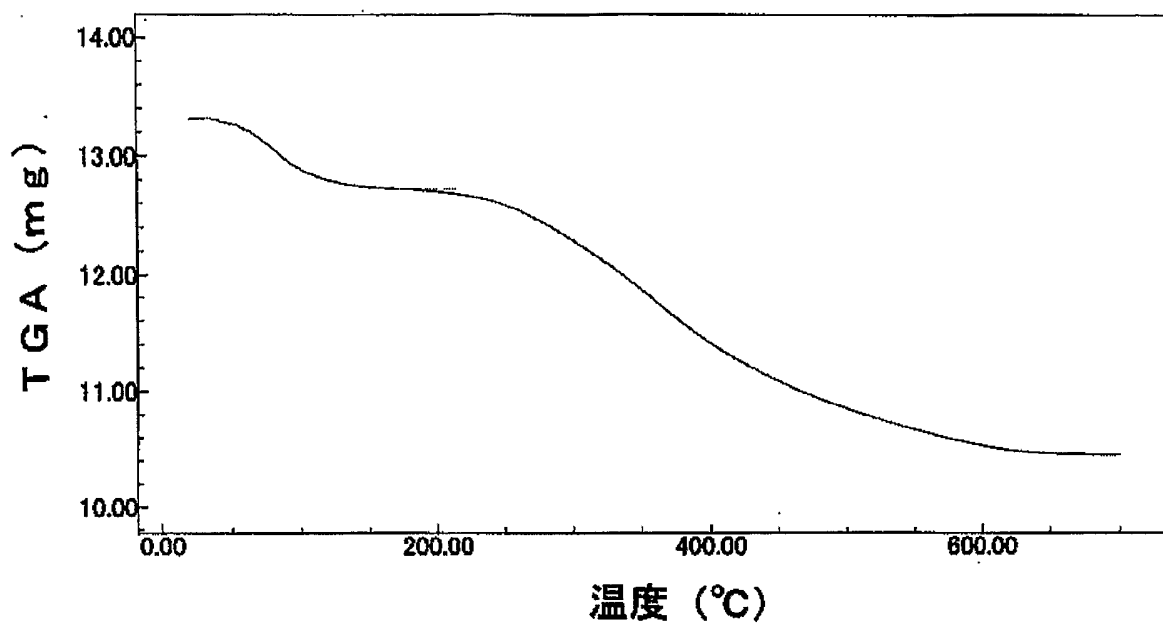


図 6

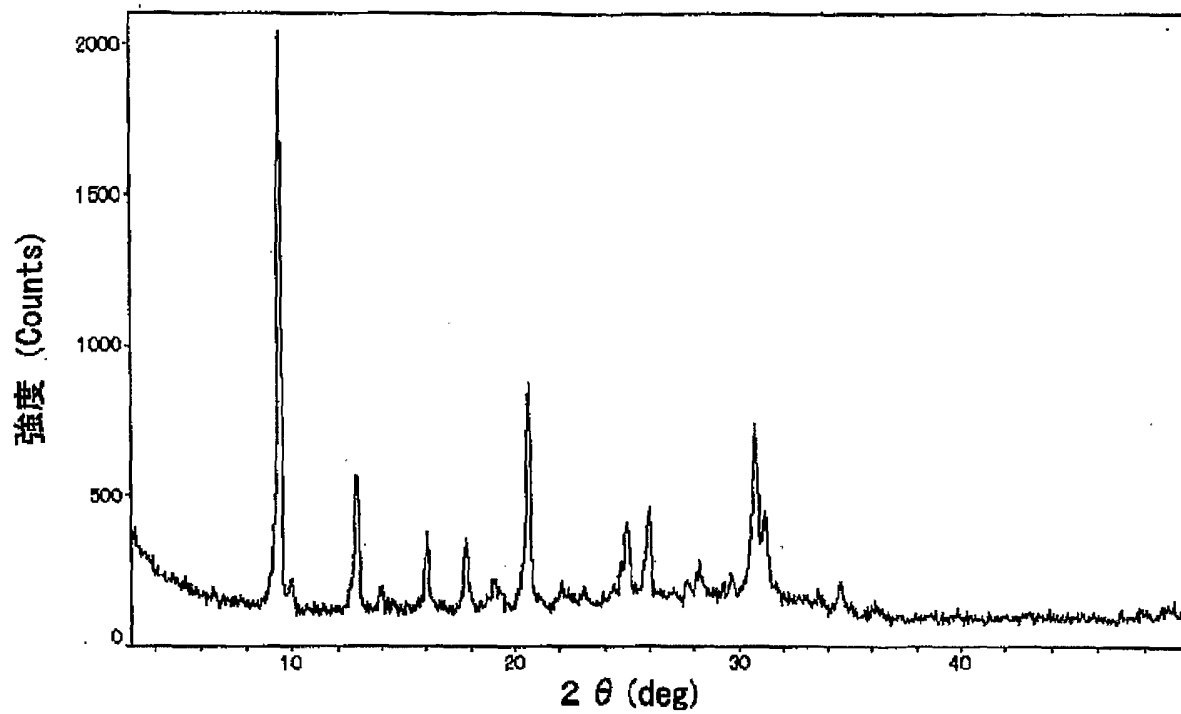


図 7

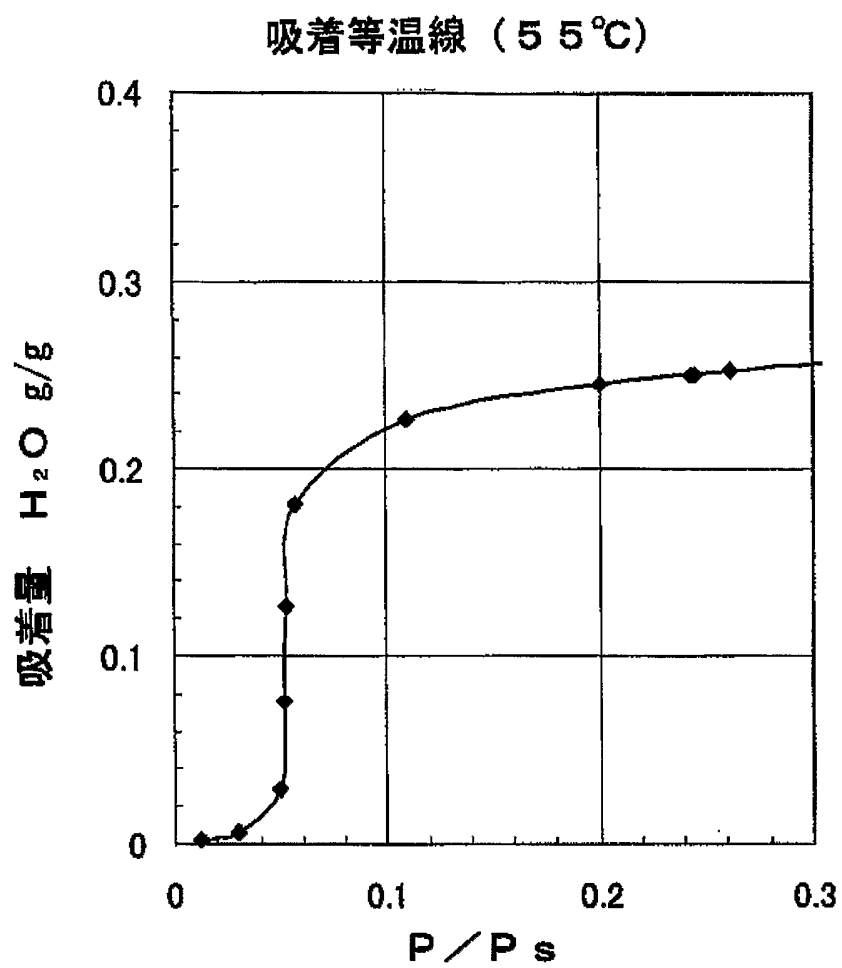


図 8

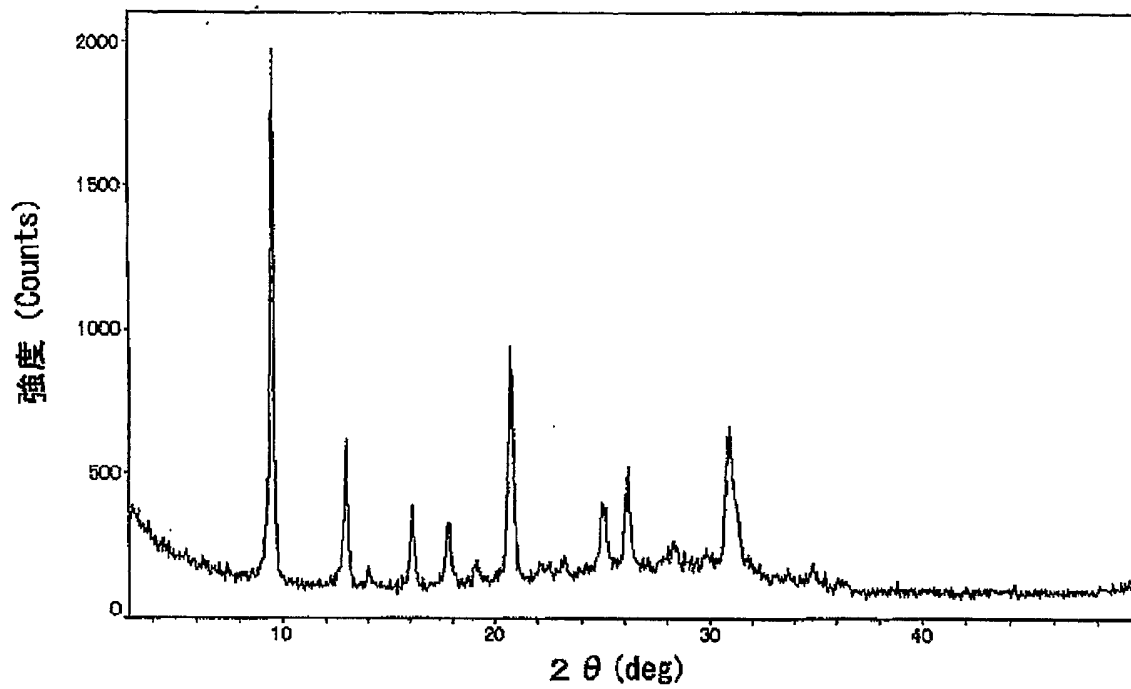


図 9

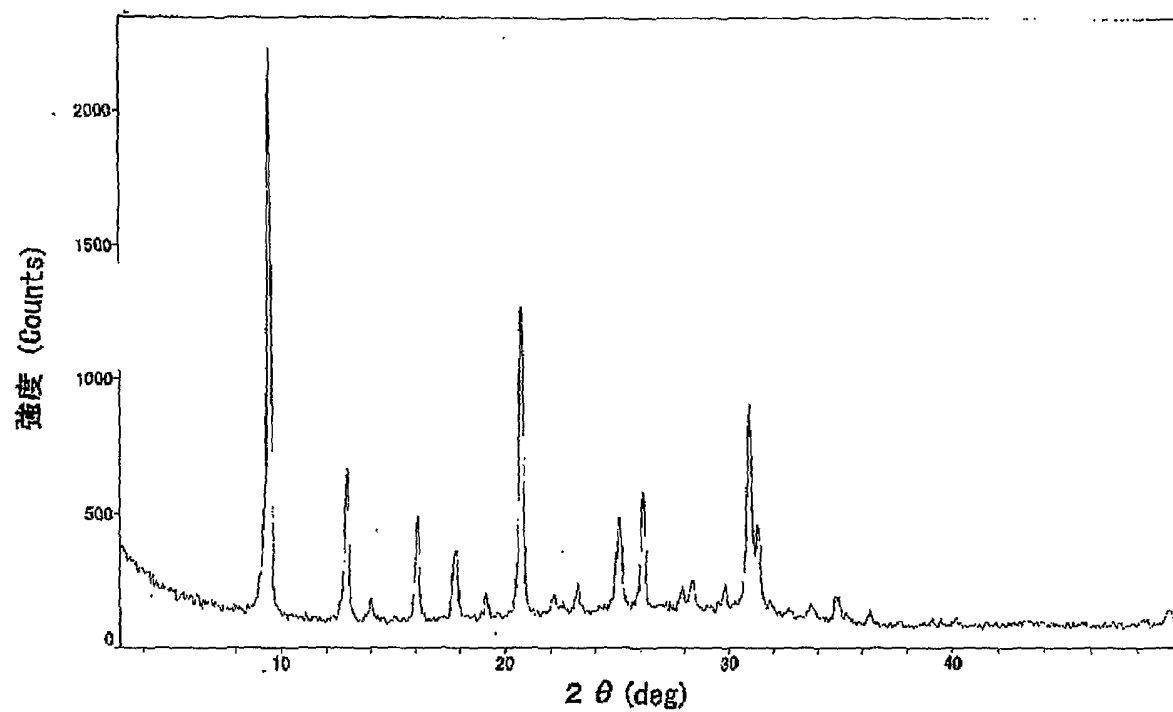


図 10

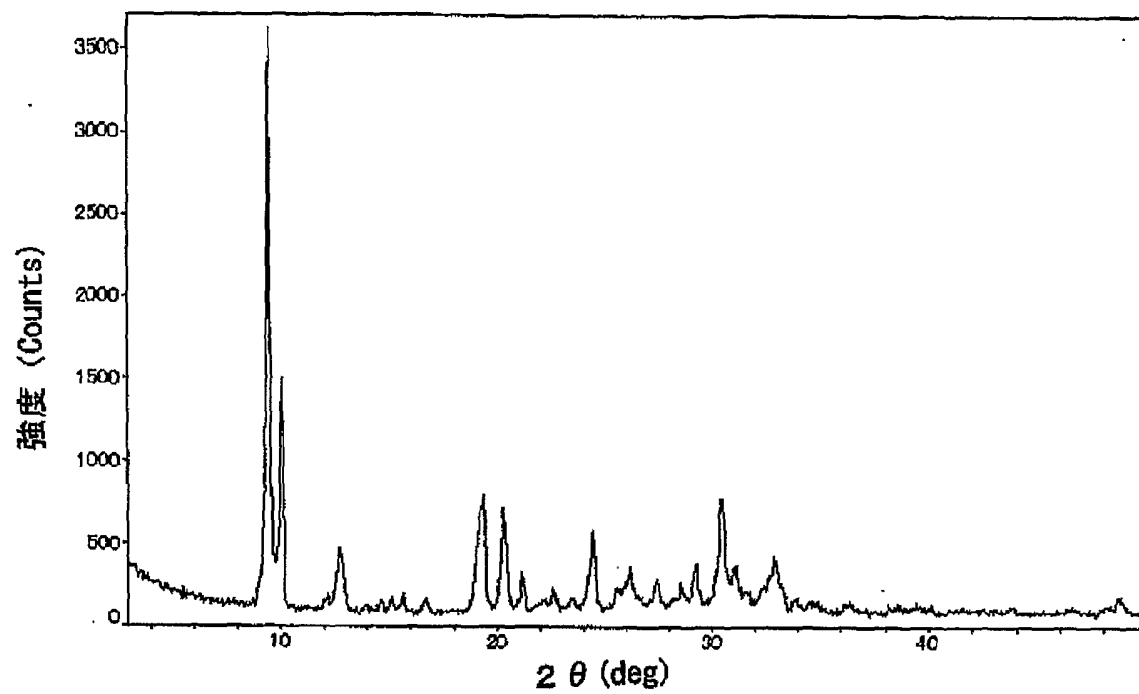


図 1 1

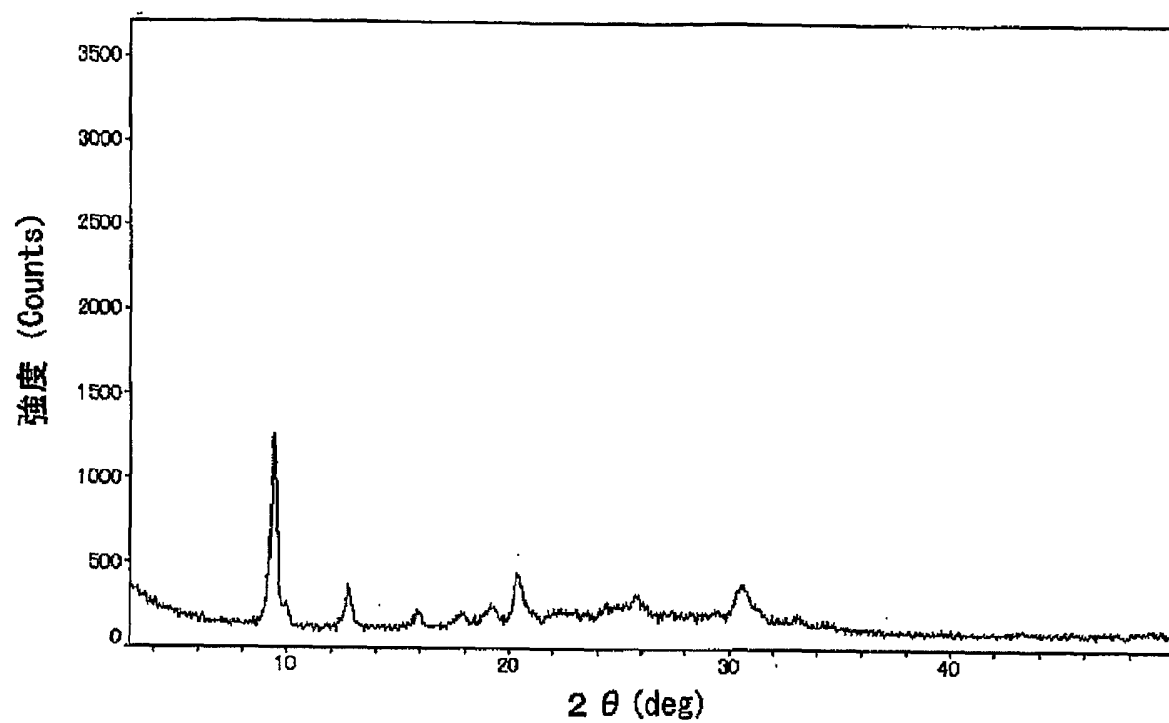


図 1 2

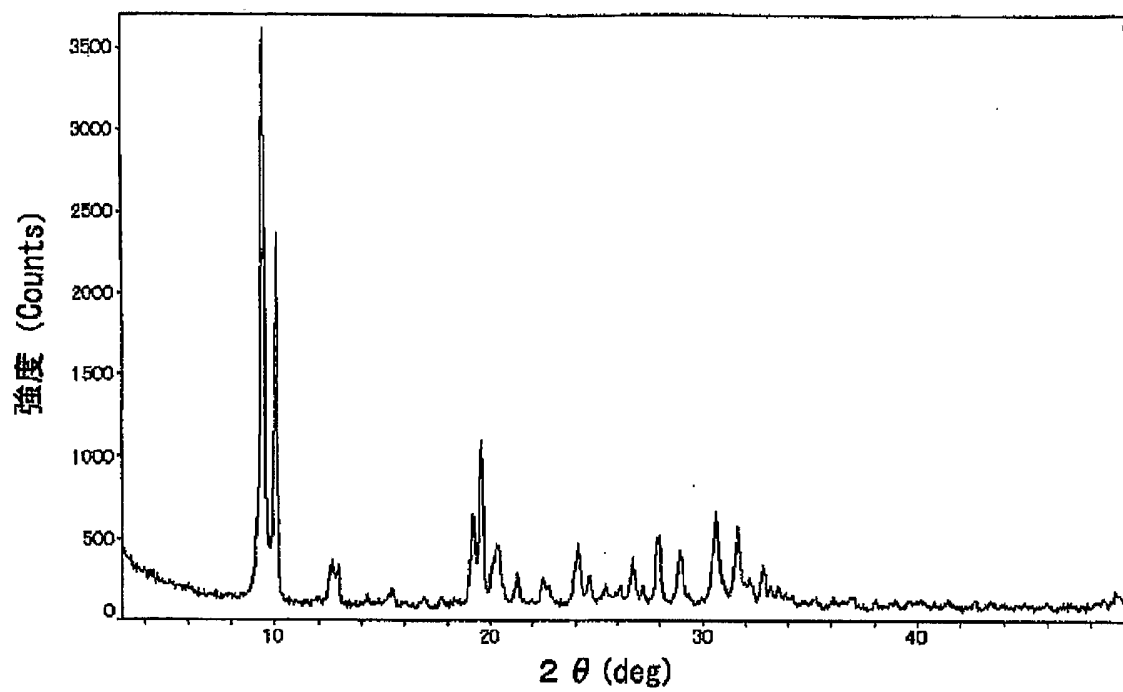


図 1 3

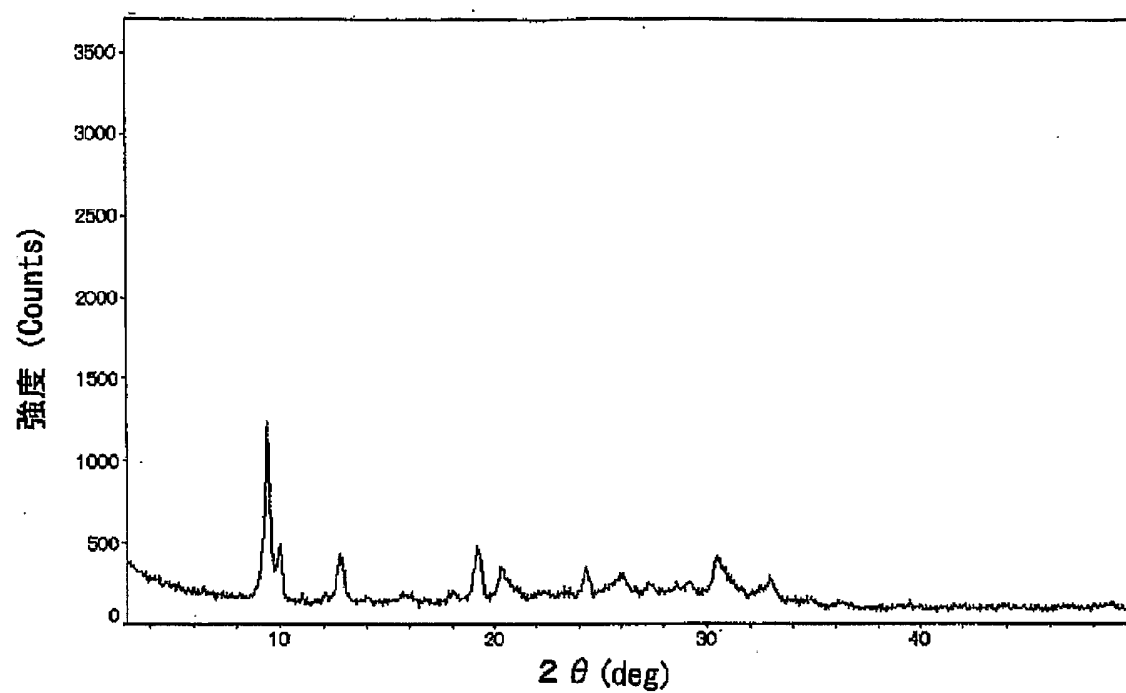


図 1 4

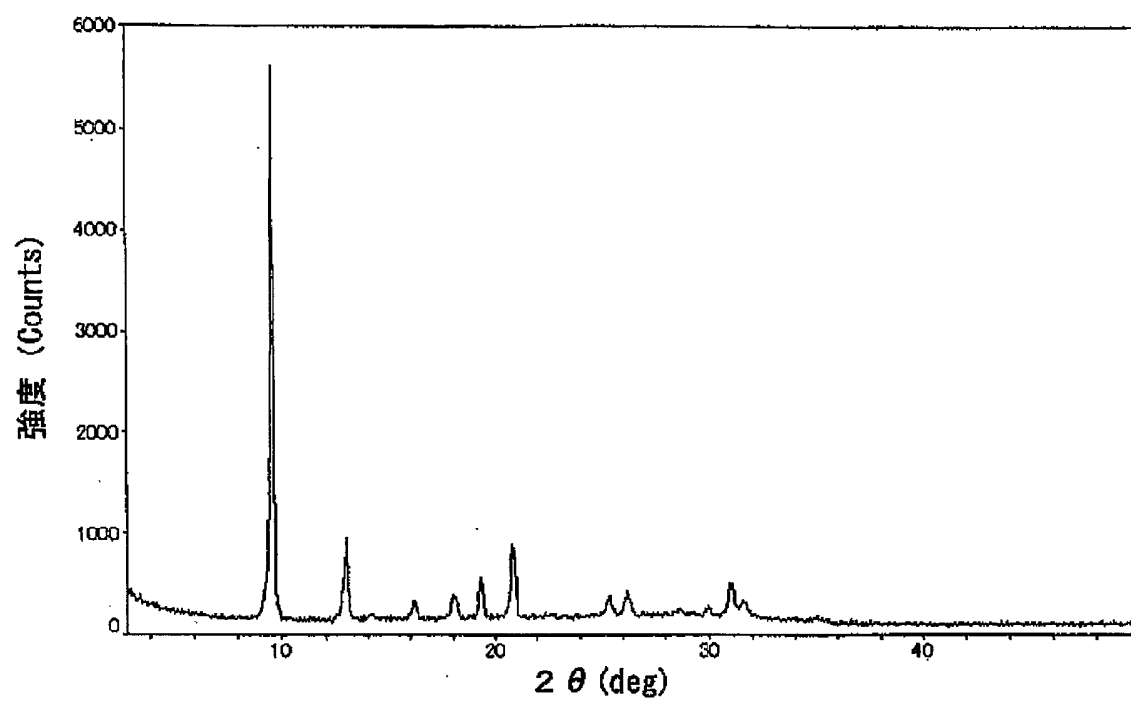


図 15

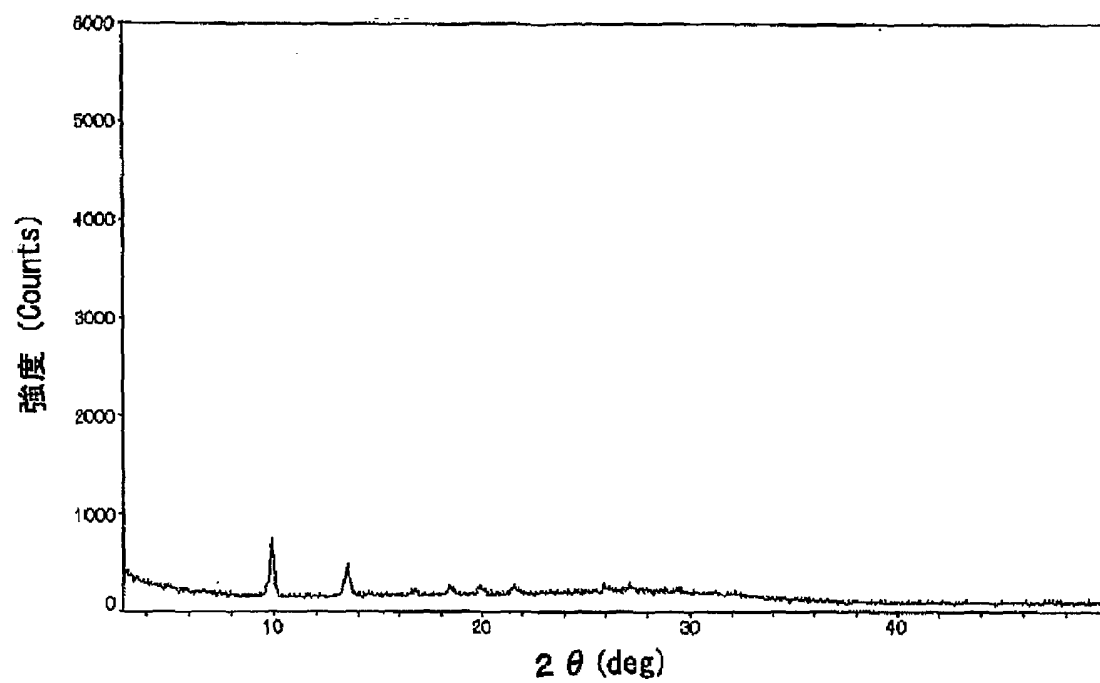


図 1 6

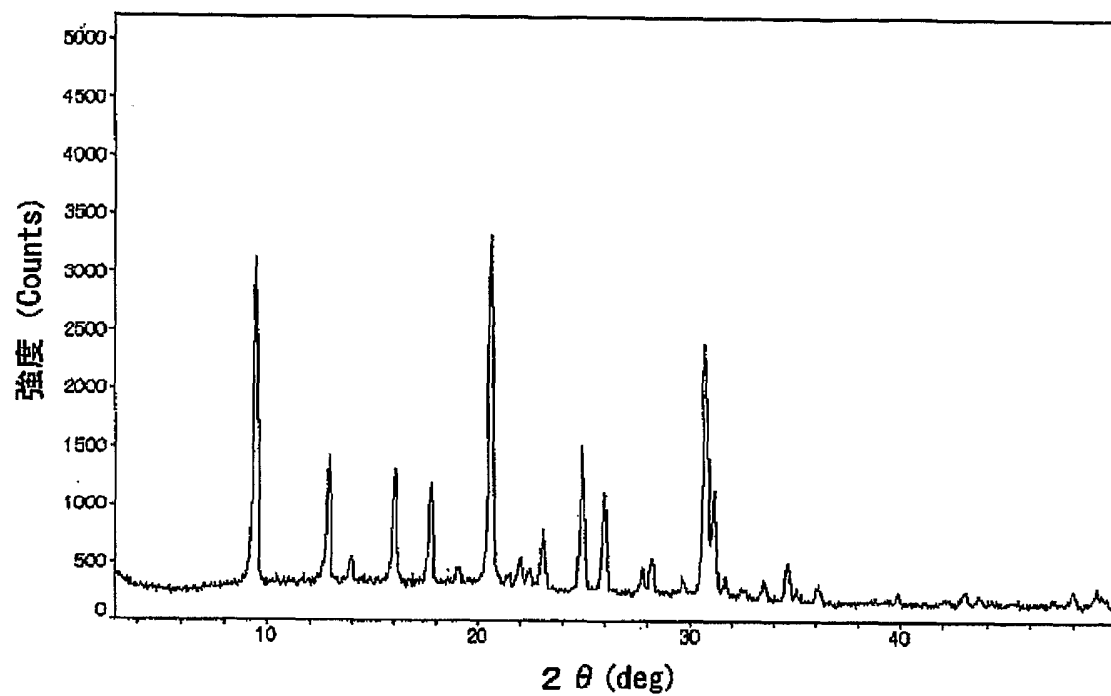


図 1 7

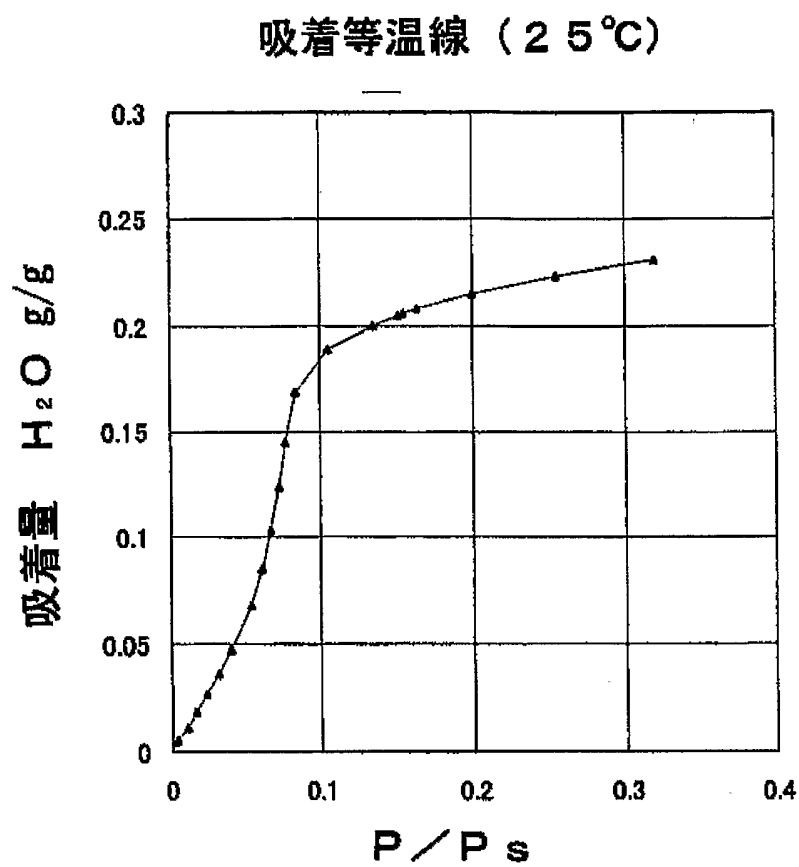


図 18

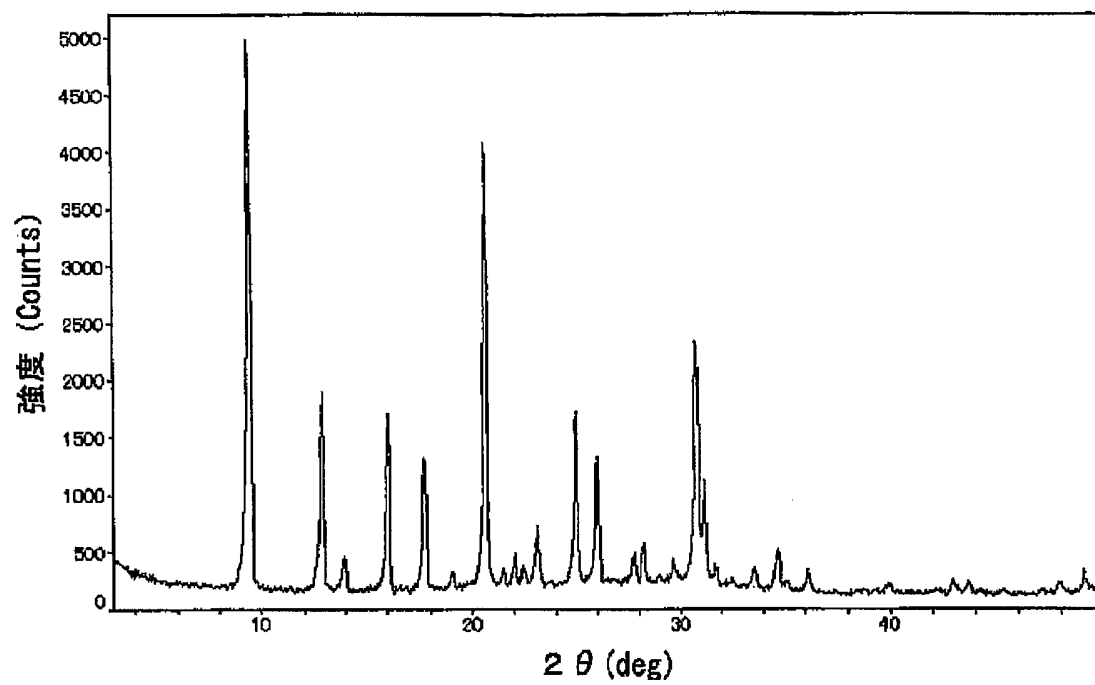


図 19

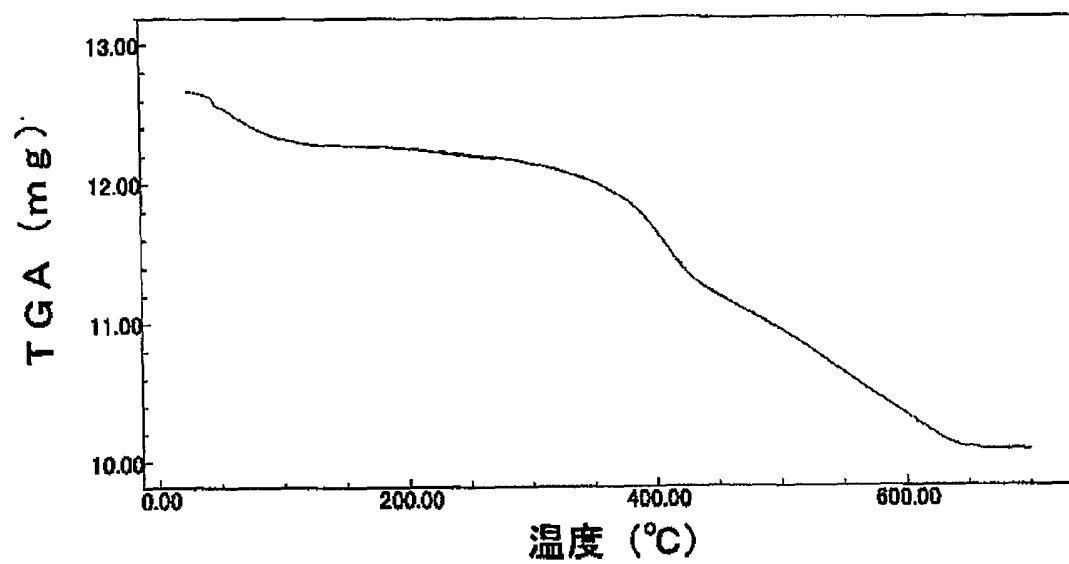


図 20

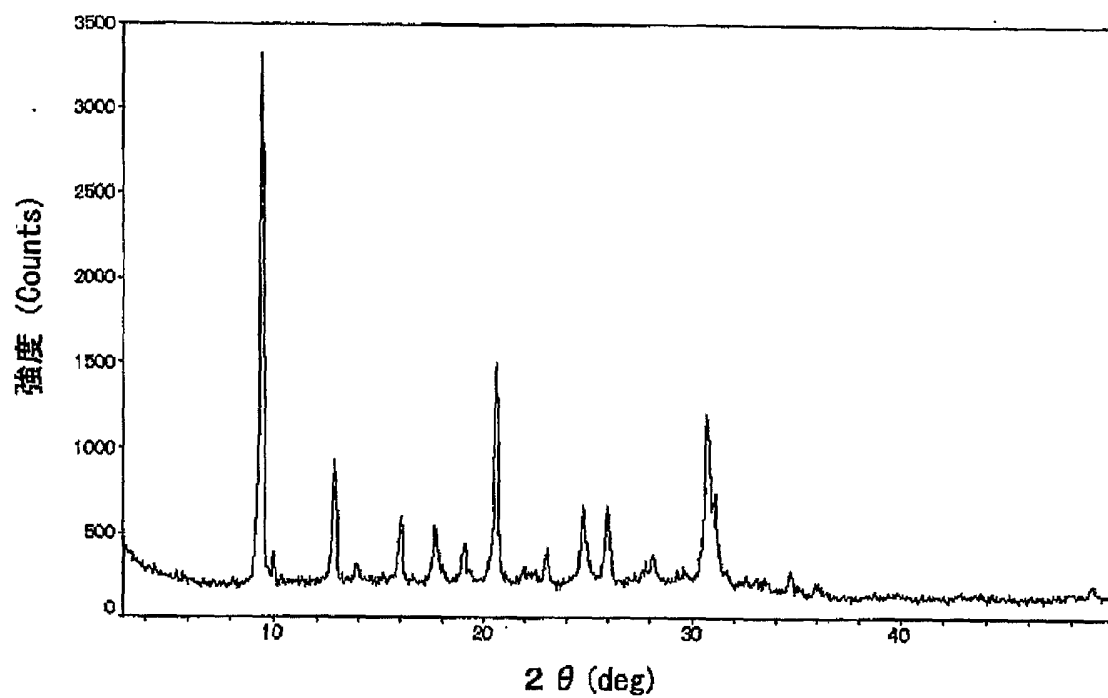


図 2 1

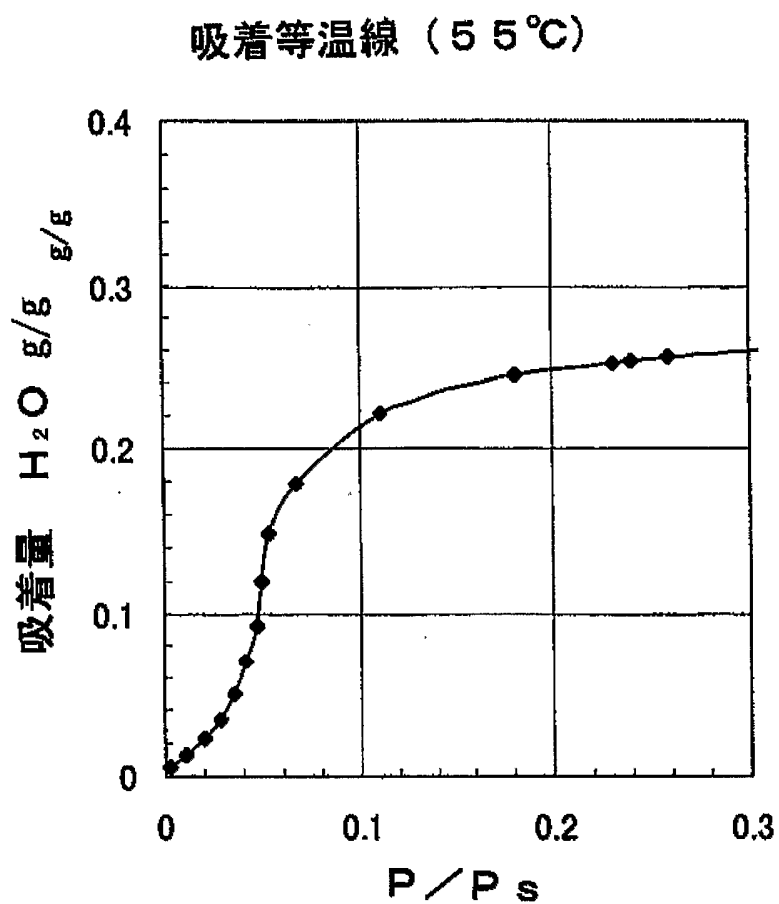


図 2 2

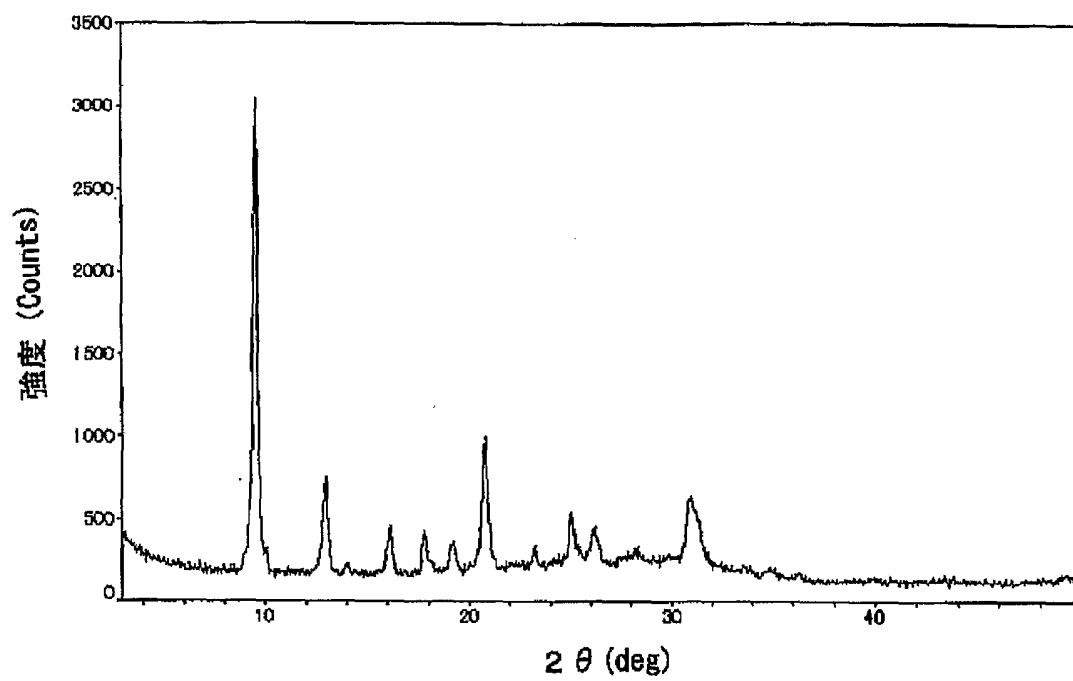


図 2 3

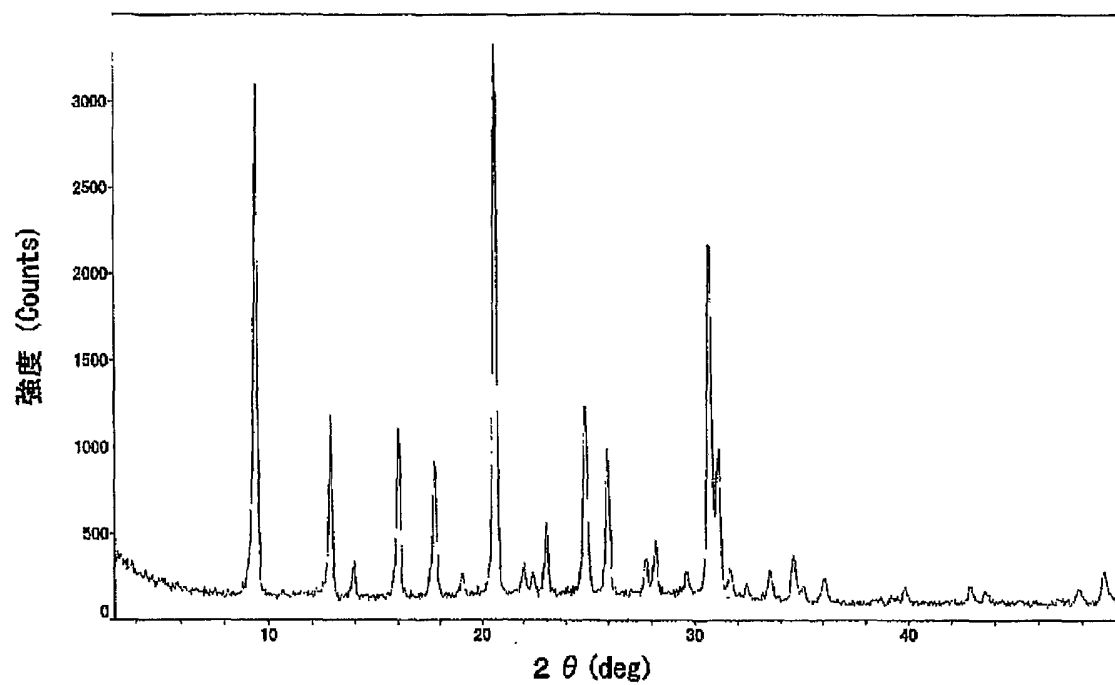


図 2 4

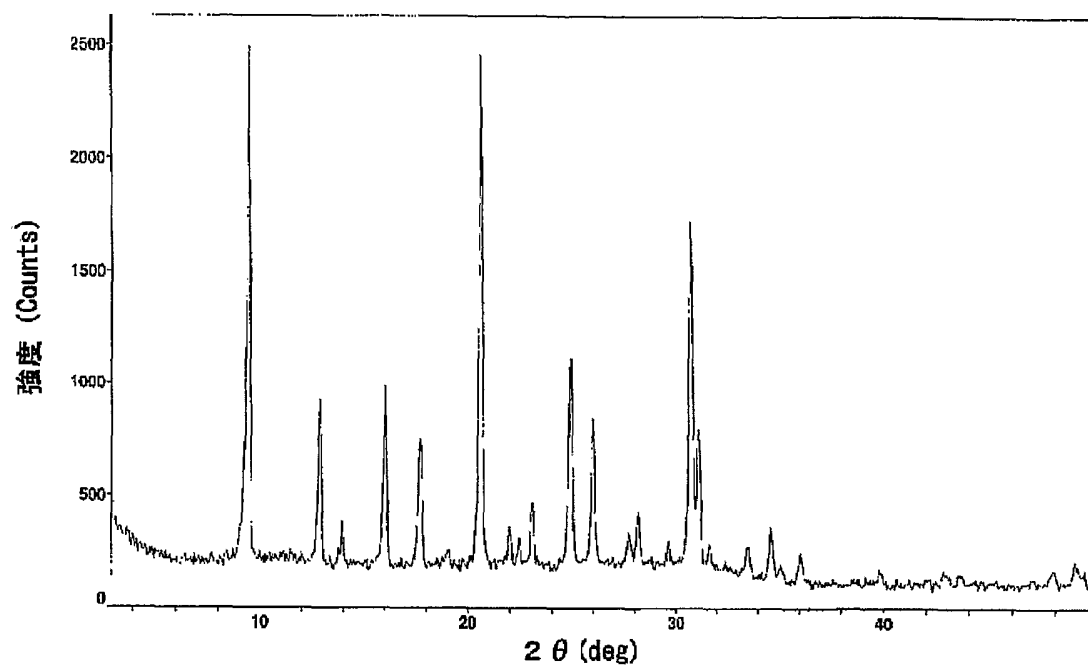


図 25

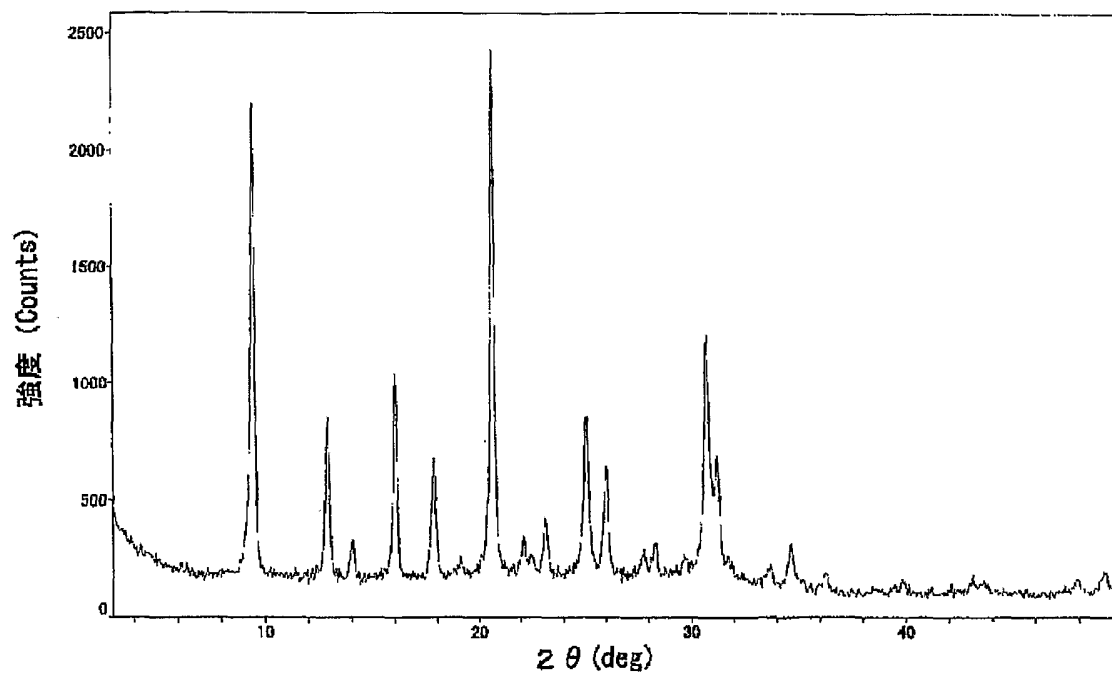


図 2 6

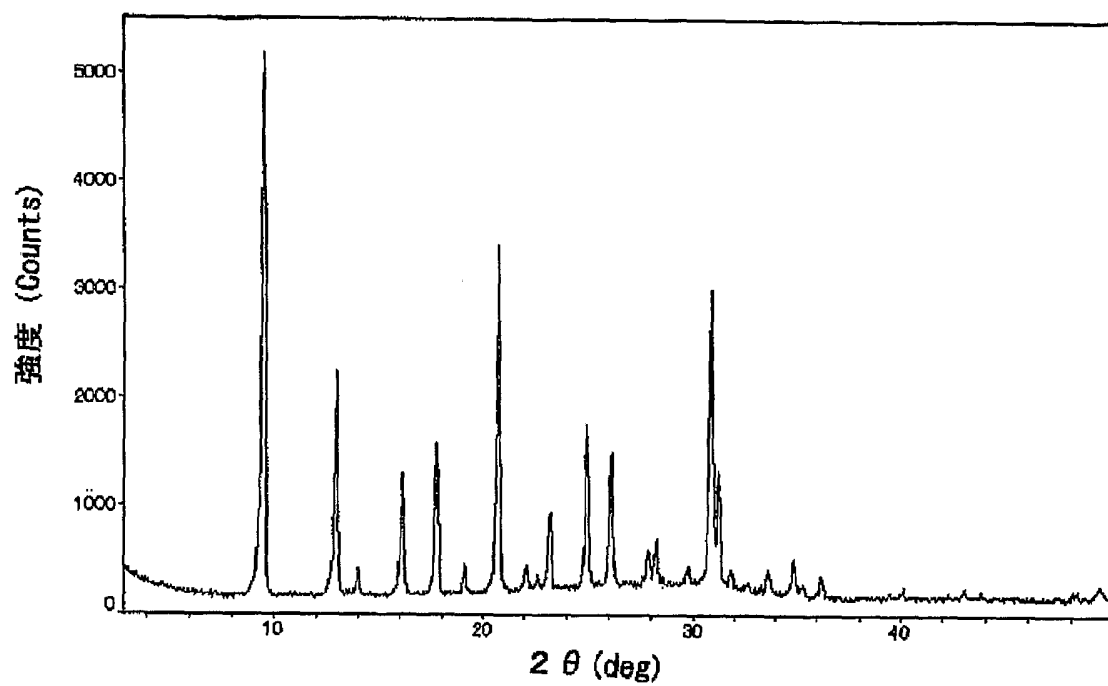


図 2 7

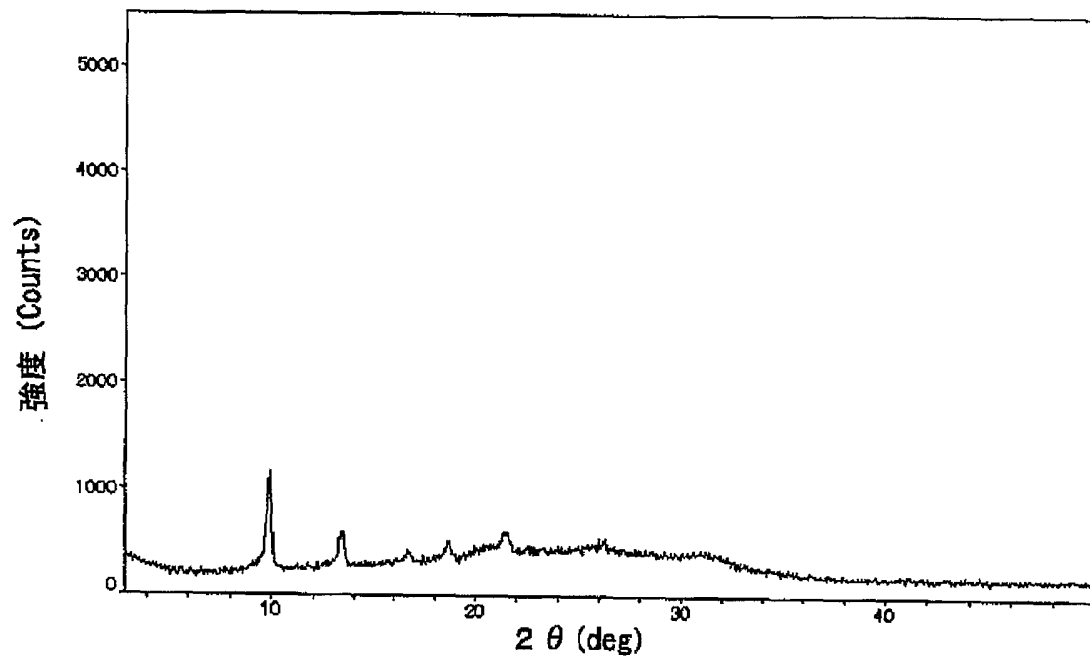


図 2 8

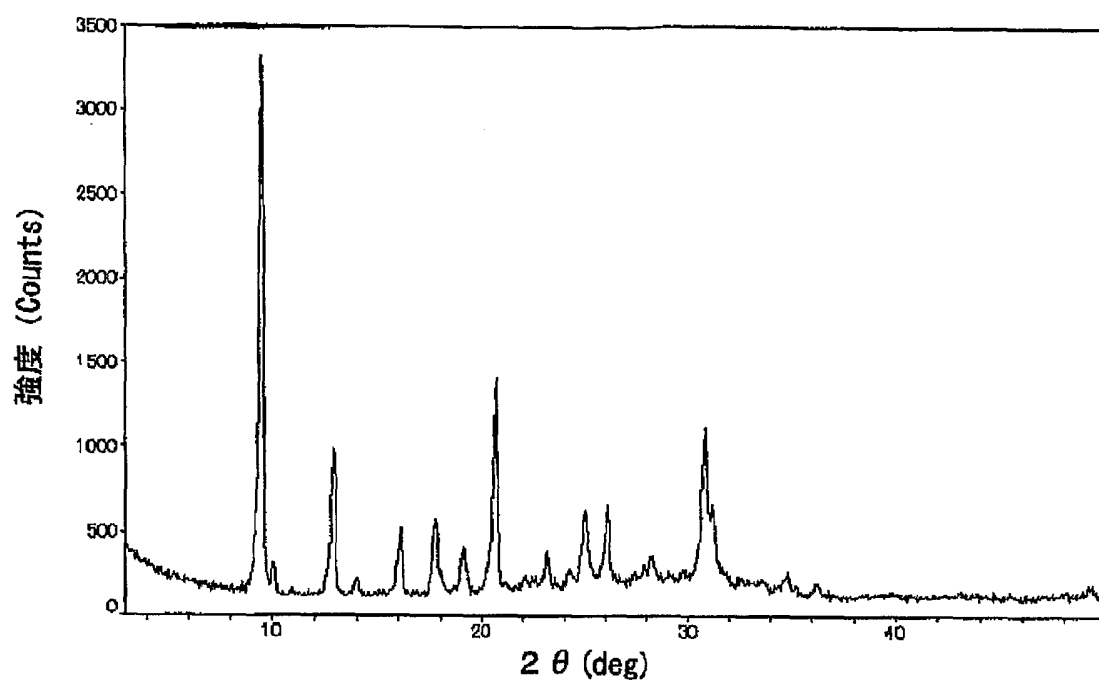


図 2 9

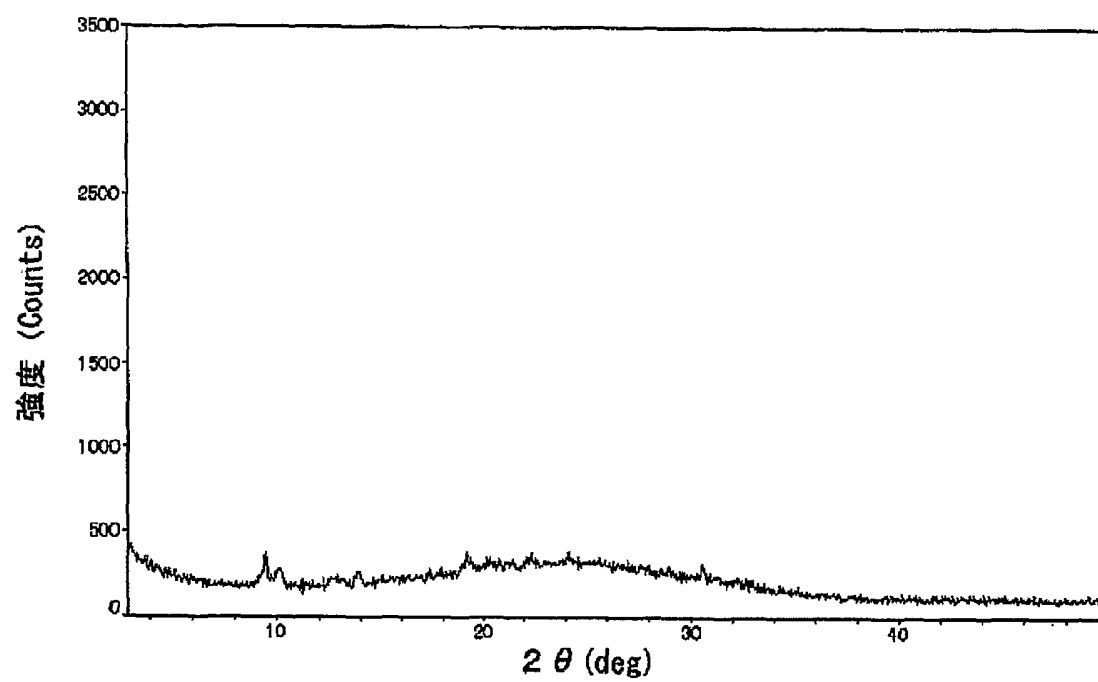


図 30

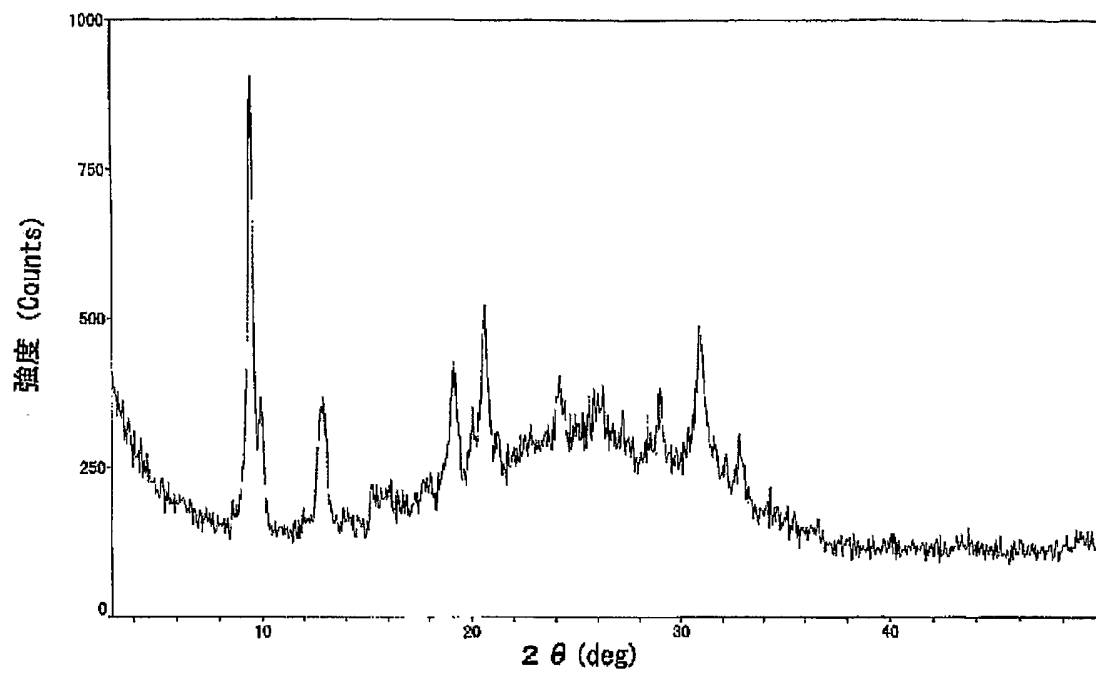
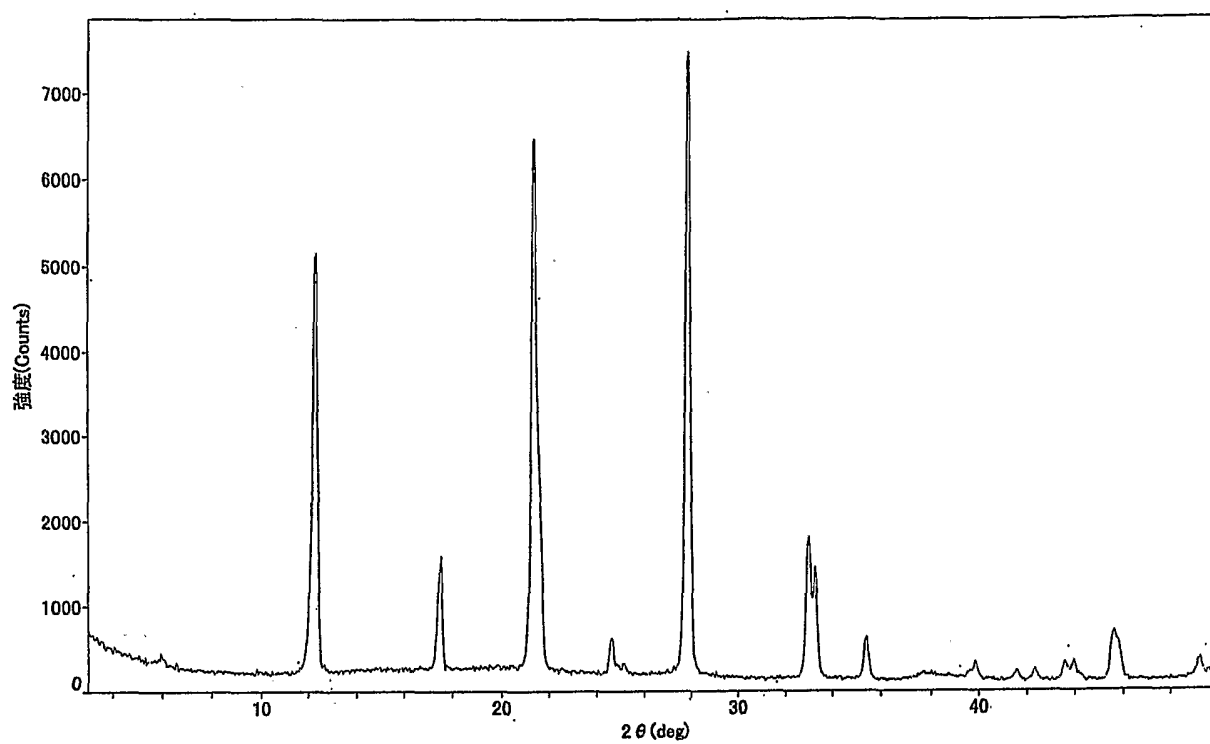


図 3 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B37/06, C01B37/08, B01J20/18, F25B17/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B33/20-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-501241 A (Exxon chemical Patents Inc.), 14 January, 2003 (14.01.03), Claims 1 to 3, 6, 8, 9, 13, 14; examples & WO 00/75072 A1 Claims 1 to 3, 6, 8, 9, 13, 14; examples & EP 1192105 A1 & US 2002/55433 A1	1-30
A	JP 2003-114067 A (Mitsubishi Chemical Corp. et al.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims 1 to 11 (Family: none)	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2004 (16.09.04)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B37/06, C01B37/08, B01J20/18, F25B17/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B33/20-39/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-501241 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2003.01.14, 請求項1-3, 請求項6, 請求項8, 請求項9, 請求項13, 請求項14, 実施例 & WO 00/75072 A1, 請求項1-3, 請求項6, 請求項8, 請求項9, 請求項13, 請求項14, 実施例 & EP 1192105 A1 & US 2002/55433 A1	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.09.2004

国際調査報告の発送日

05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-114067 A (三菱化学株式会社, 外1名) 2003.04.18, 請求項1-11 (ファミリーなし)	1-30