

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6539207号  
(P6539207)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int.Cl. F I

CO 1 B 39/14 (2006.01)

CO 1 B 39/22 (2006.01)

CO 1 B 39/24 (2006.01)

BO 1 J 29/08 (2006.01)

BO 1 J 37/00 (2006.01)

CO 1 B 39/14

CO 1 B 39/22

CO 1 B 39/24

BO 1 J 29/08

BO 1 J 37/00

M

A

請求項の数 13 (全 21 頁) 最終頁に続く

|               |                               |           |                     |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-536100 (P2015-536100)  | (73) 特許権者 | 510237491           |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年10月8日 (2013.10.8)        |           | ヒュミーヴェルク バット ケーストリッ |
| (65) 公表番号     | 特表2015-536288 (P2015-536288A) |           | ツ ゲーエム ベーハー         |
| (43) 公表日      | 平成27年12月21日 (2015.12.21)      |           | ドイツ連邦共和国 07586 バット  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2013/070957             |           | ケーストリッツ ハイニンリッヒシャル  |
| (87) 国際公開番号   | W02014/060246                 |           | 2                   |
| (87) 国際公開日    | 平成26年4月24日 (2014.4.24)        | (74) 代理人  | 110000729           |
| 審査請求日         | 平成28年6月7日 (2016.6.7)          |           | 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所  |
| (31) 優先権主張番号  | 102012020217.2                | (72) 発明者  | グライヒマン、クリスティン       |
| (32) 優先日      | 平成24年10月15日 (2012.10.15)      |           | ドイツ連邦共和国 07551 ゲラ、オ |
| (33) 優先権主張国   | ドイツ (DE)                      |           | ッティハ 1              |
|               |                               | (72) 発明者  | ウンゲル、バルドゥル          |
|               |                               |           | ドイツ連邦共和国 04109 ライプツ |
|               |                               |           | ィヒ、ゴットシェートシュトラーセ 24 |
|               |                               |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 バインダーフリー緻密ゼオライトプリフォームおよびそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

適する吸着法によって定義される、少なくとも90%のゼオライト含量を有し、  
ゼオライトY、ゼオライトXまたはゼオライトAに基づくことを特徴とする、緻密ゼオ  
ライトプリフォーム。

【請求項 2】

板の形態、管の形態、中実円柱の形態またはハニカム構造のような形態であることを特  
徴とする、請求項 1 に記載の緻密ゼオライトプリフォーム。

【請求項 3】

緻密ゼオライトプリフォームを製造するための方法であって、  
前記緻密ゼオライトプリフォームは、ゼオライトY、ゼオライトXまたはゼオライトA  
に基づくものであり、

a) ゼオライトと、1つ以上のゼオライト前駆体成分とを含有する成形可能な混合物を  
プリフォームに加工する工程、

b) このようにして得たプリフォームを550 ~ 800 の熱処理に付す工程、およ  
び

c) 熱処理されたプリフォームに、給水し又は給水せずに、熟成させ、そして前記ゼオ  
ライト前駆体成分との組み合わせでゼオライトを製造することができるさらなる成分と接  
触させ、そしてゼオライトが前記さらなる成分および前記ゼオライト前駆体成分から形成  
する条件に曝露する工程

を特徴とする方法。

【請求項 4】

ゼオライトおよび前記ゼオライト前駆体成分から造られる前記混合物を押出、プレスまたは鑄造によって成形することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

カオリンを主ゼオライト前駆体成分として使用することを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 a) の前記ゼオライトおよび前記ゼオライト前駆体成分が、10 : 1 から 1 : 10 の重量比であることを特徴とする、請求項 3 から 5 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 7】

工程 b) における熱処理後に工程 c) における給水が続くことを特徴とする、請求項 3 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ケイ酸ナトリウム溶液および / またはアルミン酸ナトリウムを工程 c) においてさらなる成分として使用することを特徴とする、請求項 3 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記さらなる成分と前記ゼオライト前駆体成分を工程 c) において 75 から 100 の範囲の温度で接触させることを特徴とする、請求項 3 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記さらなる成分と前記ゼオライト前駆体成分を 1 から 48 時間にわたって接触させることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 c) における前記さらなる成分と前記ゼオライト前駆体成分を接触させるプロセスが、15 から 60 の温度での処理の後に 0.5 時間から 24 時間にわたって、75 から 100 の温度処理をさらに含むことを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 c) による混合物を水酸化アルカリ溶液および水から選択される 1 つ以上の洗浄液で洗浄し、2 重量 % 未満の残留含水量まで乾燥して活性化することを特徴とする、請求項 3 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 13】

吸着プロセスのための、または熱化学エネルギー貯蔵のための、または触媒としての、または触媒の成分としての、またはゼオライト膜用の支持材としての、請求項 1 または 2 に記載の緻密ゼオライトプリフォームの利用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、適する吸着法によって定義される少なくとも 90 %、および好ましくは少なくとも 95 % のゼオライト含量を有することを特徴とする、緻密ゼオライトプリフォームに関する。さらに、本発明は、緻密ゼオライトプリフォームを製造するための方法に関し、この方法は、a) ゼオライトと、1 つ以上のゼオライト前駆体成分と、水（必要に応じて）と、1 つ以上の有機添加剤（必要に応じて）とを含有する成形可能な混合物をプリフォームに加工する工程；b) このようにして得たプリフォームを熱処理に付す工程；および c) 熱処理されたプリフォームに給水し、熟成させ、そして前記ゼオライト前駆体成分との組み合わせでゼオライトを製造することができるさらなる成分と接触させ、そしてゼオライトが前記さらなる成分および前記ゼオライト前駆体成分から形成する条件に曝露する工程を特徴とする。本発明のもう 1 つの態様は、かかる方法に従って製造することができる緻密ゼオライトプリフォーム、ならびにかかる緻密ゼオライトプリフォームの吸着プ

40

50

ロセスまたは熱化学的利用のための、例えばエネルギー貯蔵における、触媒、もしくは触媒中の成分としての、またはゼオライト膜用の支持材としての使用に関する。前記緻密ゼオライトプリフォームは、ゼオライトプリフォームにさらに含有される吸着不活性バインダーまたは他の吸着不活性材料による影響を受けない高い吸着容量を特徴とする。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

ゼオライトは、クラスについては結晶性アルミノシリケートのクラスに属し、元をたどれば天然鉱物として発見された。ゼオライトの物体群の組成は、次の式 (I) :



によって記述することができ、この式中、因子  $n$  は、カチオン  $M$  の電荷を間接的に決定し、前記カチオン  $M$  は、典型的にはアルカリまたはアルカリ土類金属カチオンとして存在する。因子  $y$  は、何個の水分子が結晶中に存在するかを示す。前記実験式中の  $Si O_2$  の  $Al_2 O_3$  に対するモル比は、モジュラス ( $x$ ) と呼ばれる。このモジュラスは、ローエンスタイン則<sup>1</sup> のため 2 未満であってはならない。

#### 【0003】

商業的利益により、主として、フォージャサイト構造を有する合成ゼオライトが得られており、前記ゼオライトは、それらの化学組成に依存して 2 つの型に区別することができる。対応する骨格構造および 2 以上だが 3 . 0 未満のモジュラスを有する製品は、 $X$  - ゼオライトと呼ばれ、これに対して 3 以上のモジュラスを有するものは、 $Y$  - ゼオライトと呼ばれる。他の重要なゼオライトは、リンデ A 型構造を有するものである。これらは、2 のモジュラスを特徴とする、ゼオライト骨格に整合する化学組成を有する。

#### 【0004】

自由に選択できるカチオンにより、ゼオライト骨格の孔径および細孔アクセス性に影響を及ぼすことができ、ゼオライト型の極性特性を変えることができる。

#### 【0005】

それらの高い化学的および熱的安定性、サブナノメートル範囲の細孔開口部を有する規則細孔系の存在、ならびに (数ある中でも、可変カチオン組成のため) 吸着された分子と特異的相互作用を形成する能力のため、ゼオライトは、理想的な吸着剤であり、十分に試行された方法で、静的な、すなわち非再生吸着プロセス (例えば、断熱ガラス窓における中間窓ガラス量の乾燥<sup>2</sup>) でも、動的、すなわち再生吸着プロセス (気体および液体の乾燥および精製ならびに物質の分離<sup>2</sup>) でも使用される。吸着のプロセスは、熱の放出を伴って進行するが、再生 (脱着) のプロセスは、熱を吸収して進行するので、蓄熱および熱転移のためにゼオライトを利用すること、かくして環境保護に寄与すること、も可能である<sup>3</sup>。何らかの期間が経過した後、脱着プロセスにおいて吸収された熱の量を、実際に、ほぼすべて吸収熱として再び放出させることができる<sup>4</sup>、<sup>5</sup>。適切な技術で、記載した効果を冷蔵に用いることもできる<sup>6</sup>。さらに、ゼオライトは、触媒<sup>7</sup>、触媒成分<sup>8</sup>、またはゼオライト膜用の成分<sup>9</sup>として使用される。

#### 【0006】

概して、動的 (再生) 利用では流動媒体が吸着活性成分の周囲を流動しなければならないので、対応するプロセス技術は、吸着剤からなる床が充填されたいわゆる吸収器を使用する。ここで、このバルク材料全域での過剰な圧力損失を避けるために、ある一定の最小サイズのゼオライトプリフォームの使用が絶対必要である。

#### 【0007】

既に実際に使用されている気体または流体処理<sup>10</sup>のための (ならびに触媒<sup>11</sup>、蓄熱<sup>12</sup>および熱転移のための) 公知方法は、ゼオライト球状粒子またはストランドなどの非常に小さい物体から主としてなる床を用いて動作する。かかるゼオライト床の容積吸着容量は、その嵩密度に依存し、そしてまたこの嵩密度は、同じ材料で、空間充填 / 充填密度に依存する: 不均一なサイズを有する球体の最大空間充填 (可能な限り稠密な充填) は、74% である。関連プロセスの有効性を増加させるためには、より大きい空間充填 (容積あたりのより多い活性材料) が望ましいことになる。これは、理論的には、完全整合球体

サイズからなる混合物の使用によって実現することができる。しかし、かかる最適化混合物は、製造に非常に費用がかかり、これに加えて、より高い空間充填は、通常、対応する床における望ましくない圧力損失増加（より粗悪なフローズルー）をもたらす。ハニカム体は、代案の代表である。80%の空間にわたって1の比（流路径に対するセルコネクタ幅）であっても、六角および三角ハニカム幾何形状を充填することができる（表1）。幾何形状の考慮から、3対1のセルコネクタ幅対流路径の比で、すべての幾何形状は、およそ95%の空間充填指数を達成する。同時に、流れは、ハニカム体中を容易に移動する。ハニカム流路の相互遮断の結果として、セルコネクタを通る強制流およびしたがって効率のさらなる増加を生じさせることが可能である。その後、ゼオライトの稠密結晶層を適用することにより、これらの緻密ゼオライトプリフォームをサイズベースでの分離または選択的吸着（膜分離）に使用することもできる。

【0008】

【表1】

表1：球体および異なるハニカム幾何形状の床についての空間充填

| 幾何形状     | 流路サイズ | セルコネクタ幅 | 空間充填指数 |
|----------|-------|---------|--------|
| 球体パッキング  | —     | —       | 74%    |
| 多流路管（円形） | 1     | 1       | 72%    |
| 四角ハニカム   | 1     | 1       | 75%    |
| 六角ハニカム   | 1     | 1       | 82%    |
| 三角ハニカム   | 1     | 1       | 85%    |
| 多流路管（円形） | 0.5   | 1.5     | 93%    |
| 四角ハニカム   | 0.5   | 1.5     | 94%    |
| 六角ハニカム   | 0.5   | 1.5     | 95%    |
| 三角ハニカム   | 0.5   | 1.5     | 96%    |

【0009】

加えて、ゼオライト床および/またはゼオライト固体の吸着容量は、吸着活性ゼオライト物質の量に依存する。

【0010】

ゼオライト粉末（古典的ゼオライト合成の生成物）は、いずれの結合能も呈示しないので、実際には吸着不活性バインダーを使用して、対応する緻密プリフォーム<sup>13</sup>、<sup>14</sup>または粒子<sup>15</sup>を製造する。（述べたような）バインダーの導入は、活性成分の「希釈」の原因となり、それ故、これは、より低い吸着容量をもたらす。さらに、細孔形成剤のようなさらなる添加剤の使用を少なくとも伴わない吸着不活性バインダーの使用は、純粋なゼオライト成分に対して実際に望まれる吸着および脱着プロセスを損なわせることにつながる。これは、多くの場合、構造造粒、押出などによる成形の過程で圧縮がおり、および同時に、その利用に好ましくない細孔輸送系が形成されるためである<sup>15</sup>。しかし、多くの場合、バインダー含有ゼオライトプリフォームは、できる限り少なく吸着および脱着分子の移動を抑えるために高多孔性でなければならない。高多孔性プリフォームは、例えば、バインダーを含有するゼオライトプリフォームの成形前にゼオライト-バインダー混合物に細孔形成剤を混入することによって得られる。添加された細孔形成剤は、プリフォームの最終熱活性化の際に焼損され、そうすることで、対応する細孔系を残す<sup>16</sup>、<sup>17</sup>。水溶性細孔形成剤を使用する可能性もある<sup>18</sup>。

【0011】

ゼオライト含有緻密プリフォーム製造のさらなる可能性は、いわゆる「ウォッシュコーティング」である。この場合、吸着活性および/または触媒活性粉末を不活性または低活性緻密基体（例えば、ハニカム）上に外部ゼオライト層として適用し、これもまた、非ゼオライトバインダーを使用して行われる<sup>19</sup>、<sup>20</sup>。

【0012】

最近の出版物には、例えばゼオライトZSM-5の、アルミニウム発泡体直上での、結晶化が記載されている<sup>21</sup>。しかし、この方法は、比較的複雑であり、アルミニウムセル

コネクタ上に比較的薄いゼオライト層しか設けない。

#### 【0013】

吸着プロセスにおけるゼオライト床の効果の向上を、いわゆるバインダーフリーゼオライト球形粒体またはストランドの導入によって実現することができた<sup>18</sup>、<sup>22-26</sup>。前記粒体中に非常に異質な細孔輸送系を形成することにより、バインダー含有球状粒体の床の欠点が相当低減される<sup>24</sup>。それらは、できる限り小率のメソ細孔（2 nmから50 nm）<sup>27</sup>、しかしできる限り多くのマクロ細孔（> 50 nm）を特徴とする。平衡吸着容量は、同一化学組成を有するゼオライト粉末のものと整合する<sup>15</sup>。

#### 【0014】

先行技術により、バインダーに基づく古典的に製造された緻密プリフォームであって、そのバインダー含量が吸着および/または触媒活性率の相当な低下をもたらすものであるプリフォームが記載されている。押出により、これらを、ゼオライトと二層状および三層状粘土鉱物の混合物と無機繊維材料（例えば、繊維ガラス<sup>28</sup>、二酸化ジルコニウム<sup>29</sup>）とグルカン<sup>328</sup>とからなる混合物より製造することができる。かかる製品は、平衡吸着容量が、使用される吸着不活性バインダーの量によって低下される。加えて、細孔輸送系の見かけの不十分な多孔性が、非常に遅い水吸着によって示される。

#### 【0015】

シロキサン化合物もまた、ゼオライト3A、4A、5AまたはX-ハニカムの製造に適するバインダーとして記載されている<sup>30</sup>。吸着不活性バインダーが加工中にシロキサン化合物から生成されることに加えて、シロキサン誘導体に含有される溶媒（少量にもかかわらず、溶媒特異的安全規則を適用することによってしか除去することができない）は、この方法の欠点とみなされる。この方法に関してさらに記載されている280（最高）の低い活性化温度は、省電力活性化プロセスを示す。しかし、これらの温度で、最終プリフォームの要求活性状態は、仮に実現されたとしても、非常に長い活性化時間の中でしか実現されないだろう。本研究において、「活性化」は、ゼオライトが、緻密ゼオライトプリフォームの利用のために求められる活性化状態、すなわち前記利用のために無視できる程度の残留含水量を保持する状態、で置換される、ゼオライト材料の熱処理を記述する。

#### 【0016】

緻密な、バインダー含有ゼオライトプリフォームの製造における細孔輸送構造を改善するための細孔形成剤の使用が記載されている<sup>31</sup>。ここでの欠点は、細孔形成剤の除去およびバインダーの固化に要求される高い温度（850℃まで）である。この場合、吸着容量も吸着不活性バインダーの割合によって低減される。

#### 【0017】

したがって、上に記載した先行技術を踏まえて、先行技術の欠点を有さない緻密ゼオライトプリフォームの需要がある。詳細には、追加のバインダーまたは固化剤材料を含有せず、それ故、定義容積中に非常に高率のゼオライトを含有する、緻密ゼオライトプリフォームが必要とされている。

さらに、できる限り効率的であり、かつ機械的安定性の緻密ゼオライトプリフォームの安価な製造を可能にする、工業的方法が必要とされている。製造される緻密ゼオライトプリフォームは、好ましくは、最大レベルの活性ゼオライト材料、例えば、フォージャサイト構造（ゼオライトXもゼオライトYも含有する）またはリンデA型構造を有するゼオライトの形態の前記材料を有さなければならない。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0018】

本発明は、上述の要件を満たし、かつ先行技術の欠点を有さない、製品および方法を記載する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0019】

用語「水吸着容量」を以下の本文中で用いる場合、それは、450℃で熱処理された材

10

20

30

40

50

料に対する２時間にわたっての２０の温度および５５％の相対湿度での水の特定の平衡吸着容量を指す。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】図１は、ゼオライト４Ａ粉末（破線、初期材料１）の回折パターンを示し、製造された緻密ゼオライトプリフォーム（実線、実施例１）を示す。

【図２】図２は、ゼオライトＸ粉末（点線、初期材料２）とフォージャサイト構造およびゼオライトＸ組成を有する製造したゼオライト７流路管（実線、実施例４）の回折パターンを示す。

【図３】図３は、ゼオライトＹ粉末（点線、初期材料３）とフォージャサイト構造およびゼオライトＹ組成を有する製造したゼオライト１流路管（実線、実施例５）の回折パターンを示す。

10

【発明を実施するための形態】

【００２１】

本発明の第一の態様は、適切な吸着法によって少なくとも９０％および好ましくは少なくとも９５％のゼオライト含量を有することを特徴とする、緻密ゼオライトプリフォームに関する。このように水吸着容量を定めたゼオライト含量を確立するために、本発明に関する緻密ゼオライトプリフォームと、同じゼオライト構造および同じ化学組成の初期ゼオライト粉末とを互いに比例して使用した。本発明による緻密ゼオライトプリフォームは、好ましくは、ゼオライトＹ、好ましくは４．９より大きいモジュラス、およびさらに好ましくは４．９から５．５の範囲のモジュラスを有するゼオライトＹ、ゼオライトＸ、またはゼオライトＡ、またはゼオライト型の混合物に基づく。

20

【００２２】

緻密ゼオライトプリフォームは、この用語を本発明に関連して用いる場合、好ましくは８０％以上、特に好ましくは８５％以上および最も好ましくは９０％以上の空間充填指数を有するプリフォームである。本発明の範囲内において、従来の吸着剤または触媒床を生成することができる（例えば、球体の形態または短い押し出された（場合によっては中空の）ストランドプリフォームの形態の）プリフォームは、プリフォームではない。（上で説明したような）完全に整合される球体のサイズを有する球状粒体であっても、緻密ゼオライトプリフォームの前記定義には入らない。前記緻密ゼオライトプリフォームがそれ自体として使用されること、および一緒になって床の特徴を有する様々な物体の床の形態で使用されないことは、非常に重要である。

30

【００２３】

形状に関しては、本発明による緻密ゼオライトプリフォームは、いかなる関連制約も受けない。本発明による緻密ゼオライトプリフォームは、例えば、板、管、中実円柱またはハニカムの形態をとることができる。しかし、それらは、可能な限り高い空間充填指数を有し、および同時に、例えば広いセルコネクタおよび狭い流路を有するハニカム形状において見られるような、比較的非常に良好なフロースルー特性を有することが好ましい。

【００２４】

本発明による緻密ゼオライトプリフォームについては、非ゼオライト成分が実質的にないほうが好ましい。

40

【００２５】

本発明に関しては、フォージャサイトまたはリンデＡ型構造（または両方の型のゼオライトの混合物、および／または後続の段落において説明する方法でのそれらの使用）を有するゼオライトが好ましい。

【００２６】

リンデＡ型構造を有するゼオライトに基づいて製造した場合、本発明による緻密ゼオライトプリフォームは、好ましくは、少なくとも２２重量％、およびさらに好ましくは少なくとも２４重量％の水吸着容量を有する。それらをゼオライトＸから製造した場合、それらは、少なくとも２７重量％の水吸着容量を有する。特に好ましくは、それらは、少なく

50

とも29重量%の水吸着容量を有し、および最も好ましくは、それは、少なくとも30重量%の水吸着容量を有する。その一方で、それらをゼオライトYに基づいて製造した場合、それらは、少なくとも27重量%の水吸着容量を有する。特に好ましくは、それらは、少なくとも28重量%の水吸着容量を有し、および最も好ましくは、それらは、少なくとも29重量%の水吸着容量を有する。

【0027】

本発明のもう1つの態様は、ゼオライトプリフォームの圧粉体を製造するための方法に関し、この方法は、a)ゼオライトと、1つ以上のゼオライト前駆体成分と、水(必要に応じて)と、1つ以上の有機添加剤(必要に応じて)とを含有する成形可能な混合物をプリフォームに加工する工程; b)このようにして得たプリフォームを熱処理に付す工程、およびc)熱処理されたプリフォームに給水し、熟成させ、そして前記ゼオライト前駆体成分との組み合わせでゼオライトを製造することができるさらなる成分と接触させ、そしてゼオライトが前記さらなる成分および前記ゼオライト前駆体成分から形成する条件に曝露する工程を特徴とする。

10

【0028】

この方法では、粉末ゼオライトであって、その構造組成の結果としてその純粋な形態では可塑性でなく、したがって、プラスチック形成プロセスのための好ましい原材料に相当しないものである粉末ゼオライトを、好ましくは原材料として使用する。このゼオライトを1つ以上のゼオライト前駆体成分と混合する。主要部は、好ましくは、化学組成 $Al_2Si_2H_4O_9$ を有する粘土鉱物、例えばカオリナイトまたはハロイサイトである、ゼオライト前駆体成分である。他のゼオライト前駆体成分は、例えば、水酸化ナトリウムまたはケイ酸ナトリウムであることができる。前記ゼオライト前駆体成分は、新規プロセスにおいてゼオライトに変換されると想定されるので、それらは、対応するゼオライトに含有される化学元素/化合物から本質的にならなければならない。

20

【0029】

先行技術によると、カオリナイトを主成分として含有するカオリンを、例えば押出が意図された混合物のための、バインダーとして使用することは非常に難しい。これは、一定の状況下で、これらの混合物は、他の系よりはるかに可塑化が困難であるからである。

【0030】

変形させるべき塊の可塑性を向上するために、水および/または有機成分(一時的バインダー効果および/または潤滑剤を有する)を適切な量で、添加剤として、ゼオライトおよびゼオライト前駆体成分からなる初期混合物に添加することができる。

30

【0031】

工程a)の状況の中で、得られた塊を、その後、適切なプリフォーム形成方法によって加工する、すなわち、所望の形状にする。押出、プレスまたは鋳造を好ましい方法として用いることができる。

【0032】

特に好ましい実施形態では、プリフォームを押出によって加工する。押出プロセスでは、先行技術(the prior)からの公知ユニットを使用する。二軸ミキサーで製造したプラスチック混合物を、好ましくは、真空スクリー押出機で押し出して連続ストランドを形成し、その後、それらのストランドを扱いやすい長さになるように短くし、その後、好ましくは5から20%乾燥減量で、または特に好ましくは5から10%乾燥減量で乾燥させる。乾燥減量は、105で処理したときに1時間以内に被験試料が喪失する水の量を指す。

40

【0033】

さらなる特に好ましい実施形態では、ゼオライト、ゼオライト前駆体成分および/または水および/または1つ以上の有機添加剤、好ましくはポリビニルアルコール溶液の混合物をプレスすることによって、プリフォームを加工する。

【0034】

プレスにより加工する場合、好ましくは先行技術による熱造粒プロセスによって、より

50

好ましくは、先行技術による機械的造粒プロセスによって、一時的バインダー効果を有する1つ以上の有機成分からなる溶液を添加することにより、カオリン - ゼオライト混合物から最初に粒体を製造することも好ましい。これは、カオリン - ゼオライト混合物を含有するミキサーで行うべきである。均質化後、このようにして得た粒体を乾燥させ、乾式プレスでプレスしてプリフォームを形成する。

【0035】

もう1つの特に好ましい実施形態では、プリフォームを形成するための加工を、ゼオライト - カオリン - 水混合物を（必要に応じてさらなる成分を添加して）乾燥石膏型に鑄込むことによって行う。

【0036】

鑄造により加工する場合、粉碎ドラムの中で、粉碎ボールを用いて、カオリン - ゼオライト混合物を脱イオン水および分散剤（好ましくは二官能性カルボン酸）とともに処理して、均質で注入可能なスラリーを形成することが好ましい。このようにして製造されたスラリーを多孔質鑄型に注入する。その鑄型がゼオライト - カオリン - 水混合物から水を除去し、その結果いわゆる破片を得、それを適切な保持時間の後にこの鑄型から外し、そしてその後、乾燥させる。

【0037】

本発明による方法では、4A型またはX型またはY型乾燥ゼオライト粉末を、好ましくは、初期材料として使用する。これは、好ましくは、4.9より大きいモジュラス、およびさらに好ましくは4.9より大きく5.5までの範囲のモジュラスを用いる。記載するゼオライト粉末をフィルターケーキとしてまたはスラリーとして使用することができ、その場合、塊を変形させるための加工の際に対応する含水量を考慮に入れなければならない。

【0038】

主ゼオライト前駆体成分は、非変換可能ゼオライト成分の割合、例えば、5重量%マイカまたは石英、および好ましくは1重量%、を超えないことが望ましい。

【0039】

記載プロセスの工程a)における成形可能な混合物において、ゼオライトおよびゼオライト前駆体成分を、好ましくは10:1から1:10、さらに好ましくは1:1から6:1の重量比で使用する。必要な場合、類似の系について先行技術で説明されたように、一時的バインダー効果を有する追加の有機成分および/または潤滑剤および/または水を前記混合物に添合してよい。

【0040】

上記プロセスの工程b)では、工程a)から得たプリフォームを熱処理に付す。そうする際、プリフォームを550 から850 、好ましくは550 から650 に加熱すると好ましい。この熱処理のために、プリフォームを最初に乾燥させ、その後、好ましくは5~10%の乾燥損失で、熱処理を行うと有利である。熱処理中に、残存し得る有機成分は除去され、ゼオライト前駆体成分は構造変換に付され、主要な鑄物が固化される。その後、得られたプリフォームを亀裂なしに冷却する。

【0041】

前記技術連鎖のこの時点で、プリフォームを、必要な場合には、所望の形状に切断することができる。

【0042】

熱処理されたプリフォームを別の成分と接触させる前に、それらを、好ましくは、工程c)での洗浄に付す。このために、熱処理されたプリフォームを水または希水酸化ナトリウム溶液（0.5%と5%の間、好ましくは1%と2%の間のNaOH溶液）で処理する。

【0043】

熱処理されたプリフォームと工程c)の間に同様に接触させるさらなる成分の場合、これらは、その性質または量の点から、必要に応じて、工程c)において製造されるゼオラ

10

20

30

40

50



イトと比較してゼオライト前駆体成分がない化学元素または化合物を含有する成分である。好ましくは、前記さらなる成分は、ケイ酸アルカリ溶液またはアルミン酸アルカリ溶液、およびさらに好ましくはケイ酸ナトリウム溶液またはアルミン酸ナトリウム溶液である。工程 c) の間に、フォージサイト構造を有するゼオライトを形成すべき場合、ケイ酸アルカリ溶液を追加の成分として使用することは、さらに好ましい。工程 c) においてリンデ A 型構造を有するゼオライトが意図された製造の場合、アルカリ金属アルミン酸塩溶液をさらなる成分として使用すると好ましい。

#### 【 0 0 4 4 】

熱処理されたプリフォームを、好ましくは、工程 c) において 75 から 100 の範囲の温度および特に好ましくは 80 から 95 の範囲の温度で前記さらなる成分と接触させる。この工程において、前記追加の成分を前記ゼオライト前駆体成分と 1 から 48 時間および好ましくは 8 から 24 時間にわたって接触させることがさらに好ましい。特に好ましい実施形態では、上記温度処理に加えて、さらなる成分をゼオライト前駆体成分と接触させるプロセスは、この温度処理の前に行われる熟成を含む。これは、15 から 60、好ましくは 20 から 35 の温度で、0.5 時間から 24 時間、好ましくは 1 時間から 5 時間にわたって行われる。前記他の成分の溶液を熟成および熱処理に使用するか、または前記他の成分の初期溶液を熟成に使用し、その一方で第二の溶液を温度処理に使用するかは無関係である。その組成については、前記第二の溶液は、前記初期溶液と同じであってもよいし、異なってもよい。

#### 【 0 0 4 5 】

さらに、洗浄を（必要に応じて）実施および／または熟成を（必要に応じて）実施および 80 から 95 で処理を実施した後、前のセクションで説明した方法から得た生成物を 1 つ以上の洗浄溶液と接触させると好ましい。これらの洗浄溶液は、好ましくは水、さらに好ましくは脱イオン水および／または水酸化ナトリウム溶液であり、後者は、好ましくは 0.01 から 10 % の濃度であり、および最も好ましくは 0.5 から 5 % の濃度である。前記洗浄溶液での洗浄後、生成物をさらに水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、その後、乾燥させ、そしてその後、活性化することができる。

#### 【 0 0 4 6 】

特に好ましい実施形態では、本発明による緻密ゼオライトプリフォームを工程 c) の中で次のように処理する。

#### 【 0 0 4 7 】

工程 b) において得た緻密プリフォームを、先ず、「洗浄」に付す。このために、すすぎ水または希水酸化ナトリウム溶液（この溶液は、0.5 % と 5 % の間、好ましくは 1 % と 2 % の間の NaOH を含有する）が、攪拌容器内または緻密プリフォームが充填されたカラム内の材料を通して連続的に流れる。脱塩水または水酸化ナトリウムの緻密（粗）プリフォームに対する重量比は、5 : 1 から 50 : 1、および好ましくは 8 : 1 と 18 : 1 の間である。その洗浄を 15 と 40 の間の温度、および好ましくは室温で行う。洗浄プロセスを 3 分から 120 分、および好ましくは 15 分から 60 分以内に完了する。好ましくは、それらの緻密な、洗浄されたプリフォームを、非ゼオライト材料のフォージサイト構造を有するゼオライトへの変換の場合はケイ酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムからなる反応水溶液中で、および非ゼオライト成分のリンデ A 型構造を有するゼオライトへの変換の場合はアルミン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムからなる反応水溶液中で熟成させる、すなわち、前記材料を 15 から 60、好ましくは 20 と 35 の間のそれぞれの溶液中で 0.5 時間から 24 時間、好ましくは 0.5 時間から 5 時間、放置する。非ゼオライト成分のゼオライトへのその後の変換は、適する容器、好ましくは攪拌容器の中で行うことができ、または緻密プリフォームが充填されたカラムを使用して行う（前記反応溶液または熟成のために使用したのと同じ溶液に類似した一連の濃度でさらに流す）ことができる。同時に、前記反応溶液の前記緻密プリフォームに対する重量比は、5 : 1 から 50 : 1 の間、および好ましくは 8 : 1 から 18 : 1 である。反応温度は、75 と 100 の間、および好ましくは 80 と 95 の間で選択すべきである。もっぱら

ゼオライトからなる緻密プリフォームに達するまでの時間は、8時間と48時間の間である。その反応時間の終了後、緻密ゼオライトプリフォームを長時間、pH値が12未満になるまで、脱イオン水で洗浄する。0.01%と10%の間、および好ましくは0.5%と5%の間のNaOH濃度を有する希水酸化ナトリウム溶液での予備洗浄工程の結果として、洗浄水の量を低減させることができる。

【0048】

変換工程からの使用済み反応溶液を再循環させることができ、および新たな緻密プリフォームとともに後続の処理工程に再び使用することができる。

【0049】

本発明のさらなる態様は、上記の方法に従って得ることができる、下記の点で緻密ゼオライトプリフォームとして識別される、もっぱらゼオライトからなる緻密プリフォームに関する。これらの緻密ゼオライトプリフォームは、適切な吸着方法によって判定して、少なくとも90%および好ましくは少なくとも95%のゼオライト含量を好ましくは有する。

10

【0050】

本発明による緻密ゼオライトプリフォームは、好ましくは、ゼオライトY、好ましくは4.9より大きいおよびさらに好ましくは4.9より大きく5.5までの範囲のモジュラスを有するゼオライトY、またはゼオライトX、またはゼオライトAで造られる。

【0051】

本方法により製造される緻密ゼオライトプリフォームは、例えば、ハニカム構造、単一もしくは多流路管、板、または中実円柱の形態をとることができる。

20

【0052】

驚くべきことに、押出に関して、ゼオライトおよびゼオライト前駆体成分（これらは、押出のための最適な出発原料に相当しない）から出発する上記技術連鎖により、先行技術で説明された公知製品の欠点が観察されない、十分機械的安定性であり亀裂がなく緻密でありバインダーフリーであるゼオライトプリフォームを、固化、ならびに上述の利用のためのゼオライトへのゼオライト前駆体成分の変換によって製造することができる。

【0053】

驚くべきことに、機械的安定性で亀裂がなく緻密でバインダーフリーのゼオライトプリフォームを、使用ゼオライト前駆体のゼオライトへの変換後、前記技術連鎖の中のプレスおよび鋳造成形法を用いて得ることができることがさらにわかった。

30

【0054】

本発明のもう1つの態様は、上記緻密ゼオライトプリフォームの、例えば工業用吸着プロセスにおけるガス処理のための、吸着剤としての使用に関する。本発明によるプリフォームのさらに好ましい利用は、熱化学エネルギー貯蔵、例えばヒートポンプのための、または低温を発生させるための、触媒もしくは触媒成分としての、またはゼオライト膜用の担体としての方法に関する。

【0055】

本発明による緻密ゼオライトプリフォームのX線グラフは、86%と100%の間のゼオライト画分を示す。平衡吸着容量は、使用される初期ゼオライト粉末のものよりほんのわずかに低いので、緻密ゼオライトプリフォームは、ほぼ100%ゼオライトであると、<sup>2 3</sup>に既に記載されているようにこのゼオライトの一部はX線によって検出できないが、仮定することができる。異なる製造方法にもかかわらず、明らかに類似した現象が両方の方法で起こる。

40

【0056】

説明した製造方法により、活性ゼオライト材料を使用して高い空間充填指数を有する緻密ゼオライトプリフォームを製造するという目標に到達した。様々なセラミック成形技術によって前記製造プロセスが柔軟に構想され、その結果、後の利用に最も有利であると思われるまさにそのプリフォーム幾何形状を製造することが可能になる。

【実施例】

50

## 【 0 0 5 7 】

以下の実施例は、本発明の原理をより詳細に例証することを目的とするが、いかなる点においても保護の範囲を限定しない。

## 【 0 0 5 8 】

初期材料 1 : ゼオライト 4 A

ここに記載する実施例については、以下の特性を有するゼオライト 4 A ( Z e o l i n 、 M A L A G ) を緻密バインダーフリーゼオライト 4 A プリフォームの製造に使用した :

水吸着容量 2 4 . 8 %

$d_{50}$  ( 平均粒径 ) 3 . 7  $\mu$  m

強熱減量 2 0 . 0 %

粒径 : M a l v e r n I n s t r u m e n t s からの「 M a s t e r s i z e r 2 0 0 0 」および分散装置「 H y d r o 2 0 0 0 S 」

強熱減量 : 9 5 0 で 1 時間後の質量の損失

## 【 0 0 5 9 】

初期材料 2 : ゼオライト X

ここに記載する実施例については、以下の特性を有するゼオライト X ( K O S T R O L I T H ( 登録商標 ) N a M S X 、 C h e m i e w e r k B a d K o s t r i t z G m b H ) を緻密バインダーフリーゼオライト X プリフォームの製造に使用した :

モジュラス ( R F A ) 2 . 3 4

水吸着容量 3 0 . 8 %

$d_{50}$  3 . 6  $\mu$  m

強熱減量 2 1 . 1 %

モジュール : B r u k e r - A X S G m b H 、 K a r l s r u h e からの X 線蛍光分光計「 S 4 E X P L O R E R 」、ソフトウェアパッケージ「 S P E C p l u s 」

## 【 0 0 6 0 】

初期材料 3 : ゼオライト Y

ここに記載する実施例については、以下の特性を有するゼオライト Y ( C B V 1 0 0 、 Z e o l y s t I n t e r n a t i n a l ) を緻密バインダーフリーゼオライト Y プリフォームの製造に使用した :

モジュラス ( R F A ) 5 . 3

水吸着容量 2 9 . 1 %

$d_{50}$  4 . 5  $\mu$  m

強熱減量 2 5 . 2 %

## 【 0 0 6 1 】

初期材料 3 : カオリン

使用した市販カオリン K F - 2 ( P r o s c o R e s s o u r c e s ) は、以下の特性を有する :

$S i O_2$  / 重量 % 5 3 . 1

$A l_2 O_3$  / 重量 % 4 4 . 1

石英含量 / % 2

$S i O_2$ 、 $A l_2 O_3$  含量 : B r u k e r - A X S G m b H 、 K a r l s r u h e からの X 線蛍光分光計「 S 4 E X P L O R E R 」、ソフトウェアパッケージ「 S P E C p l u s 」

石英含量 : B r u k e r - A X S G m b H 、 K a r l s r u h e からの X 線粉末回折計 ( X R D ) 「 D 4 E N D E A V O R 」、ソフトウェアパッケージ「 D I F F R A C p l u s 」

## 【 0 0 6 2 】

ゼオライト 4 A 型からのバインダーを含有する従来のハニカム

比較のために、連続ハニカムストランドを、7 8 重量 % ゼオライト 4 A と 1 8 重量 % べ

10

20

30

40

50

ントナイト (Cerartossil; 無機バインダー) と一時的バインダー効果を有する 2 重量% 有機成分 (Tylose CER 40600) と 2 重量% グリセロールと水とからなる、二軸ミキサー内で製造されたプラスチック塊から、真空スクリュウ押出機での押出によって製造する。その後の乾燥のために、ストランドを 300 mm 長ハニカム片に切断し、60 で乾燥させる。乾燥後、ハニカムを断片 (9 cm 長) に切断し、その後、600 で熱処理する。この温度処理において、有機物および水を除去し、ハニカム構造を無機バインダーによって固化させる。

#### 【0063】

比較材料 1: ゼオライト 3A 粉末

市販のゼオライト 3A 粉末 (Luoyang Jianlong Chemical Industrial Co., LTD.) は、次の特性を有する:

|              |           |
|--------------|-----------|
| イオン交換レベル / % | 水吸着容量 / % |
| 58           | 25.7      |

イオン交換レベル: Bruker - AXS GmbH, Karlsruhe からの X 線蛍光分光計「S4 EXPLORER」、ソフトウェアパッケージ「SPECplus」

#### 【0064】

比較材料 2: (ゼオライト 5A 粉末)

ゼオライト 5A 粉末 (Chemiewerk Bad Kostritz GmbH) は、次の特性を有する:

|              |           |
|--------------|-----------|
| イオン交換レベル / % | 水吸着容量 / % |
| 74           | 22.8      |

#### 【0065】

実施した分析試験のすべては、プリフォームが、ゼオライト前駆体成分のゼオライトへの変換後もイオン交換後も常に均質であることを示した。

#### 【0066】

##### [ 実施例 1 ]

(本発明による実施例)

2250 g のゼオライト 4A 粉末 (初期材料 1) および 990 g のカオリン (初期材料 4) で出発して、一時的バインダー効果を有する 5 重量% の有機成分 MHP C 20000、2% グリセロールおよび水を使用して二軸ミキサーにおいてプラスチック塊を製造する。そのプラスチック塊を真空スクリュウ押出機で成形する。同時に、その塊をその押出機の真空チャンバーにおいておよび加圧スクリュウによって脱気し、それを成型型に押し通してハニカム形状を形成する。形成されるハニカム形状は、緻密連続プリフォームとして出てくる。押出後、それを、後続の技術工程に適する 100 mm の長さに切断し、5% 乾燥減量で乾燥させ、その後、焼成補助装置において 550 で焼きなます。

#### 【0067】

ダイヤモンド分離ブレードを使用して、緻密な焼き戻されたハニカムを 9 cm 長に切断乾燥する。

#### 【0068】

焼き戻し後、ハニカムの非ゼオライト成分を、リンデ A 型構造を有するゼオライトに変換する。このために、50 g の総重量を有するハニカムを 300 mL の脱イオン水ですすぐ、すなわち、30 分間、水中に放置する。所定の時間の後、水をできる限り捨て、反応溶液で置換する。これは、500 mL の脱イオン水、38 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液および 8.5 g のアルミン酸ナトリウム (20%  $\text{Na}_2\text{O}$ 、20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) からなる。ハニカムをこの溶液中で 1 時間、室温で熟成させ、その後、85 に加熱し、この温度で 16 時間保持する。

#### 【0069】

その反応時間の後、材料を冷却し、上清溶液をデカントによって除去する。ハニカムを 3 回、200 mL の脱イオン水で洗浄し、ブフナー漏斗により真空を用いてできる限り乾

10

20

30

40

50

いた状態に濾過する。その後、それらを I R ランプ下で完全に乾燥させ、最後に 4 5 0 で 2 時間以内、活性化する。

【 0 0 7 0 】

このようにして製造した材料は、初期ゼオライト粉末に基づき 9 2 % の結晶度 ( X R D ) および 2 4 . 7 % の静的水吸着容量を示す。その水吸着によって判定したゼオライト含量は、9 9 . 6 % である。

【 0 0 7 1 】

このようにして製造した材料は、( カールフィッシャー滴定 ( 7 0 0 ) ) によって判定して) 0 . 8 ( 質量 ) % の残留含水量を有する。

【 0 0 7 2 】

次の表は、初期ゼオライト粉末と粘土結合ゼオライトハニカムとリンデ A 型構造を有するバインダーフリーゼオライトハニカムとの比較を示す。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

表 2 : C ゼオライト 4 A 粉末、粘土結合およびバインダーフリーゼオライト 4 A。

|                                                              | ゼオライト 4 A 粉末<br>(初期材料 1) | 粘土結合ゼオライト<br>4 A ハニカム<br>(従来の緻密プリフ<br>ォーム) | バインダー<br>フリーハニカム<br>(ゼオライト 4<br>A、実施例 1) |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| 結晶度 (水吸着容量 ; ゼオライト<br>4 A 初期粉末に基づく) / %                      | 1 0 0                    | 7 9 . 8                                    | 9 9 . 6                                  |
| 結晶度 (ゼオライト 4 A 初期粉末<br>に基づく X R D) / %                       | 1 0 0                    | 7 8                                        | 9 2                                      |
| モジュラス                                                        | 2 . 0 0                  | —                                          | 2 . 0 0                                  |
| 水吸着容量 / 質量 %                                                 | 2 4 . 8                  | 1 9 . 8                                    | 2 4 . 7                                  |
| 細孔輸送系の平均孔径 - $\mu$ m                                         | —                        | 0 . 3 0                                    | 0 . 4 8                                  |
| 2 5 °C での静的 C O <sub>2</sub><br>吸着容量 / c m <sup>3</sup> / g  |                          |                                            |                                          |
| 1 . 8 トルで                                                    | 3 1 . 3                  | 1 9 . 2                                    | 3 0 . 1                                  |
| 3 4 トルで                                                      | 6 6 . 4                  | 4 7 . 5                                    | 6 5 . 6                                  |
| 2 5 0 トルで                                                    | 8 4 . 7                  | 6 3 . 0                                    | 8 2 . 2                                  |
| 3 0 °C、7 5 0 m b a r での静的<br>N 2 吸着容量 / c m <sup>3</sup> / g | 8 . 4                    | 6 . 5                                      | 8 . 9                                    |

結晶度 ( X R D ) : B r u k e r - A X S G m b H、K a r l s r u h e からの X 線粉末回折計 ( X R D ) 「 D 4 E N D E A V O R」、ソフトウェアパッケージ「 D I F F R A C p l u s 」

水吸着容量 : 材料を 2 時間、4 5 0 で活性化し、5 5 % 相対湿度および 2 5 で平衡に達するまで水を加える。

平均孔径 : P o r o t e c からの H g ポロシメーター P A S C A L P 1 4 0、- P 4 4 0。

静的 C O <sub>2</sub> および N <sub>2</sub> 吸着容量 : 材料を 2 時間、0 . 0 1 m b a r 下、4 0 0 で活性化する。M i c r o m e r i t i c s からの吸着「 G E M I N I」装置を用いて 2 5 で測定を行う。

【 0 0 7 4 】

図 1 は、ゼオライト 4 A 粉末 ( 破線、初期材料 1 ) の回折パターンを示し、製造された緻密ゼオライトプリフォーム ( 実線、実施例 1 ) を示す。これらは、ほぼ同一である。

【 0 0 7 5 】

[ 実施例 2 ]

( 本発明による実施例 )

10

20

30

40

50

(本発明による)実施例1による48gの4A型バインダーフリーゼオライトハニカムを水中で1時間、室温で保管し、その後、48時間、室温で5%塩化カリウム溶液(1リットル)中で保管する。時折、上清溶液を回転させる。その後、その溶液をデカントし、ハニカムを洗浄し、乾燥させる。得られた緻密ゼオライトプリフォーム3Aは、次の特徴を呈示する:

【0076】

【表3】

|            | 比較材料1<br>(ゼオライト3A粉末) | バインダーフリーハニカム<br>(ゼオライト3A、実施例2) |
|------------|----------------------|--------------------------------|
| イオン交換レベル/% | 58                   | 63.5                           |
| 水吸着容量/%    | 25.7                 | 22.6                           |

10

【0077】

[実施例3]

(本発明による実施例)

(本発明による)実施例1による48gの4A型バインダーフリーゼオライトハニカムを水中で1時間、室温で保管し、その後、48時間、室温で5%塩化カルシウム溶液(1リットル)中で保管する。時折、上清溶液を回転させる。その後、その溶液をデカントし、ハニカムを洗浄し、乾燥させる。得られた緻密ゼオライトプリフォーム5Aは、次の特徴を呈示する:

20

【0078】

【表4】

|            | 比較材料1<br>(ゼオライト5A粉末) | バインダーフリーハニカム<br>(ゼオライト5A、実施例3) |
|------------|----------------------|--------------------------------|
| イオン交換レベル/% | 74                   | 76                             |
| 水吸着容量/%    | 22.8                 | 22.7                           |

【0079】

[実施例4]

(本発明による実施例)

1.7kgのゼオライトX粉末(初期材料2)、850gのカオリン(初期材料4)および25gの水酸化ナトリウム溶液(50%)から出発して、一時的バインダー効果を有する5%の有機成分MHP C20000、2%グリセロール、潤滑剤および水を使用して二軸ミキサーにおいてプラスチック塊を製造する。そのプラスチック塊の成形を真空スクリー押出機で行う。その塊をその押出機の真空チャンバーにおいておよびプレススクリーによってガス抜きし、それを7流路成形管ツールに押し通す。7流路管が緻密連続プリフォームとして形成される。押出後、それを、後続の技術工程に適する500mmの長さに切断し、5%乾燥減量で乾燥させ、その後、焼成補助装置において550で焼きなます:

30

ダイヤモンド分離ブレードを使用して、それらの焼きなまされた7流路管を100mm長に切断乾燥する。

40

【0080】

焼き戻し後、7流路管の非ゼオライト成分を、フォージャサイト構造を有するゼオライトに変換する。このために、30gの総重量を有する7流路管に200mLの脱イオン水を給水する、すなわち、60分間、水中に放置する。所定の時間の後、水を十分にデカントし、反応溶液で置換する。これは、240mLの脱イオン水、54gの50%水酸化ナトリウム溶液および15gのケイ酸ナトリウム(8%Na<sub>2</sub>O、27%SiO<sub>2</sub>)からなる。給水した7流路管をこの溶液中で2時間、室温で熟成させ、その後、85に加熱し、この温度で16時間保持する。

【0081】

50

その反応時間の後、材料を冷まし、上清溶液をデカントによって除去する。7 流路管を 3 回、200 mL の脱イオン水で洗浄し、プフナー漏斗により真空を用いてできる限り乾いた状態に濾過し、その後、IR ランプ下で完全に乾燥させる。

#### 【0082】

この要領で製造した材料は、初期ゼオライト粉末に基づき 90 % の結晶度 (XRD) および 29.2 % の静的水吸着容量を呈示する。その水吸着によって判定したゼオライト含量は、94.8 % である。

#### 【0083】

次の表は、初期ゼオライト粉末とフォージャサイト構造を有する緻密バインダーフリーゼオライトプリフォームとの比較を示す。

#### 【0084】

##### 【表 5】

表 3：ゼオライト粉末とフォージャサイト構造を有するバインダーフリーゼオライト 7 流路管との比較

|                                                                 | ゼオライト X 粉末<br>(初期材料 2) | フォージャサイト構造およびゼオ<br>ライト X 組成のバインダーフリー<br>緻密プリフォーム (実施例 4) |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|
| 結晶度 (水吸着容量; ゼオライト<br>4 A 初期粉末に基づく) / %                          | 100                    | 94.8                                                     |
| 結晶度 (ゼオライト X 初期粉末に<br>基づく XRD) / %                              | 100                    | 90                                                       |
| モジュラス                                                           | 2.34                   | 2.35                                                     |
| 水吸着容量 / 質量 %                                                    | 30.8                   | 29.2                                                     |
| 細孔輸送系の平均孔径 / $\mu\text{m}$                                      | —                      | 0.89                                                     |
| 25℃での静的 $\text{CO}_2$<br>吸着容量 / $\text{cm}^3/\text{g}$          |                        |                                                          |
| 1.8 トルで                                                         | 35.0                   | 28.9                                                     |
| 3.4 トルで                                                         | 81.7                   | 74.8                                                     |
| 250 トルで                                                         | 120.7                  | 112.1                                                    |
| 30℃、750 mbar での静的<br>$\text{N}_2$ 吸着容量 / $\text{cm}^3/\text{g}$ | 10.7                   | 9.8                                                      |
| ミクロ細孔容積 / $\text{cm}^3/\text{g}$                                | 0.33                   | 0.31                                                     |

#### 【0085】

図 2 は、ゼオライト X 粉末 (点線、初期材料 2) とフォージャサイト構造およびゼオライト X 組成を有する製造したゼオライト 7 流路管 (実線、実施例 4) の回折パターンを示す。これらは、ほぼ同一である。

#### 【0086】

##### [ 実施例 5 ]

( 本発明による実施例 )

2.5 kg のゼオライト X 粉末 (初期材料 3)、850 g のカオリン (初期材料 4) および 80 g の水酸化ナトリウム溶液 (50 %) から出発して、一時的バインダー効果を有する 5 % の有機成分 MHP C 20000、2 % グリセロール、潤滑剤および水を使用して二軸ミキサーにおいてプラスチック塊を製造する。そのプラスチック塊の成形を真空スクリー押出機で行う。その塊をその押出機の真空チャンバーにおいておよびプレススクリーによってガス抜きし、それを 1 流路成形管ツールに押し通す。1 流路管が連続ストランドとして形成される。押出後、それを、後続の技術工程に適する 500 mm の長さに切断し、5 % 乾燥減量で乾燥させ、その後、焼成補助装置において 550 で焼きなます：

ダイヤモンド分離ブレードを使用して、それらの焼きなまされた 1 流路管を 200 mm 長に切断乾燥する。

## 【 0 0 8 7 】

焼き戻し後、1 流路管の非ゼオライト成分を、フォージャサイト構造を有するゼオライトに変換する。このために、3 0 g の総重量を有する 1 流路管に 2 0 0 m L の水酸化ナトリウム溶液 ( 1 % ) を給水する、すなわち、6 0 分間、水酸化ナトリウム溶液 ( 1 % ) 中に放置する。所定の時間の後、水酸化ナトリウム溶液を十分にデカントし、反応溶液で置換する。これは、1 9 0 m L の脱イオン水、8 g の 5 0 % 水酸化ナトリウム溶液および 6 0 g のケイ酸ナトリウム ( 8 %  $\text{Na}_2\text{O}$ 、2 7 %  $\text{SiO}_2$  ) からなる。給水した 1 流路管をこの溶液中で 2 時間、室温で熟成させ、その後、9 0 に加熱し、この温度で 2 0 時間保持する。

## 【 0 0 8 8 】

10

その反応時間の後、材料を冷却し、上清溶液をデカントによって除去する。1 流路管を 3 回、1 5 0 m L の水酸化ナトリウム溶液 ( 1 % ) で洗浄し、プフナー漏斗により真空を用いてできる限り乾いた状態に濾過する。その後、それらを I R ランプ下で完全に乾燥させる。

## 【 0 0 8 9 】

この要領で製造した材料は、初期ゼオライト粉末に基づき 9 6 % の結晶度 ( X R D ) および 2 8 % の静的水吸着容量を呈示する。その水吸着によって判定したゼオライト含量は、9 6 . 2 % である。

## 【 0 0 9 0 】

次の表は、初期ゼオライト粉末とフォージャサイト構造およびゼオライト Y 組成を有するバインダーフリー 1 流路管との比較を示す。

20

## 【 0 0 9 1 】

## 【 表 6 】

表 4 : ゼオライト粉末とフォージャサイト構造およびゼオライト Y 組成を有するバインダーフリーゼオライト 1 流路管との比較

|                                                                           | ゼオライト Y 粉末<br>(初期材料 3) | フォージャサイト構造および<br>ゼオライト Y 組成を有する<br>バインダーフリー緻密プリフォーム<br>(実施例 5) |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 結晶度 (水吸着容量 ; ゼオライト<br>Y 初期粉末に基づく) / %                                     | 1 0 0                  | 9 6 . 2                                                        |
| 結晶度 (ゼオライト Y 初期粉末に<br>基づく X R D) / %                                      | 1 0 0                  | 9 6                                                            |
| モジュラス                                                                     | 5 . 3                  | 5 . 3                                                          |
| 水吸着容量 / 質量 %                                                              | 2 9 . 1                | 2 8 . 0                                                        |
| 細孔輸送系の平均孔径 / $\mu\text{m}$                                                | —                      | 0 . 3 0                                                        |
| 2 5 °C での静的 $\text{CO}_2$<br>吸着容量 / $\text{cm}^3 / \text{g}$              | 3 . 9                  | 4 . 4                                                          |
| 1 . 8 トルで                                                                 |                        |                                                                |
| 3 4 トルで                                                                   | 3 2 . 2                | 3 1 . 4                                                        |
| 2 5 0 トルで                                                                 | 9 4 . 8                | 9 0 . 8                                                        |
| 3 0 °C、7 5 0 m b a r での静的<br>$\text{N}_2$ 吸着容量 / $\text{cm}^3 / \text{g}$ | 5 . 5                  | 5 . 4                                                          |
| マイクロ細孔容積 / $\text{cm}^3 / \text{g}$                                       | 0 . 3 3                | 0 . 3 2                                                        |

30

40

## 【 0 0 9 2 】

図 3 は、ゼオライト Y 粉末 (点線、初期材料 3) とフォージャサイト構造およびゼオライト Y 組成を有する製造したゼオライト 1 流路管 (実線、実施例 5) の回折パターンを示す。これらは、ほぼ同一である。

## 【 0 0 9 3 】

50



## [ 実施例 6 ]

( 本発明による実施例 )

1 流路管の製造を、実施例 5 と同じ方法で行う。

## 【 0 0 9 4 】

焼き戻し後、1 流路管の非ゼオライト成分を、フォージャサイト構造を有するゼオライトに変換する。このために、30 g の総重量を有する 1 流路管を、190 mL の脱イオン水、8 g の 50 % 水酸化ナトリウム溶液および 60 g のケイ酸ナトリウム ( 8 %  $\text{Na}_2\text{O}$ 、27 %  $\text{SiO}_2$  ) からなる反応溶液で移動させ、その後、90 に加熱し、この温度で 20 時間保持する。

## 【 0 0 9 5 】

その反応時間の後、材料を冷却し、上清溶液をデカントによって除去する。1 流路管を 3 回、各回 200 mL の脱イオン水で洗浄し、ブフナー漏斗により真空を用いてできる限り乾いた状態に濾過する。その後、それらを IR ランプ下で完全に乾燥させる。

## 【 0 0 9 6 】

この要領で製造した材料は、初期ゼオライト粉末に基づき 81 % の結晶度 ( XRD )、5.3 % のモジュラスおよび 26.9 % の静的水吸着容量を呈示する。その水吸着によって判定したゼオライト含量は、92.4 % である。

## 【 0 0 9 7 】

## [ 実施例 7 ]

( 本発明による実施例 )

1 流路管の製造を、実施例 5 と同じ方法で行う。

## 【 0 0 9 8 】

焼き戻し後、非ゼオライト成分を、フォージャサイト構造を有するゼオライトに変換する。このために、30 g の総重量を有する 1 流路管を、190 mL の脱イオン水、8 g の 50 % 水酸化ナトリウム溶液および 60 g のケイ酸ナトリウム ( 8 %  $\text{Na}_2\text{O}$ 、27 %  $\text{SiO}_2$  ) からなる溶液で移動させ、その混合物を 2 時間、室温で熟成させる。その後、それらを 90 に加熱し、この温度で 20 時間保持する。

## 【 0 0 9 9 】

その反応時間の後、材料を冷却し、上清溶液をデカントによって除去する。1 流路管を 3 回、各回 200 mL の脱イオン水で洗浄し、ブフナー漏斗により真空を用いてできる限り乾いた状態に濾過する。その後、それらを IR ランプ下で完全に乾燥させる。

## 【 0 1 0 0 】

この要領で製造した材料は、初期ゼオライト粉末に基づき 84 % の結晶度 ( XRD )、5.3 % のモジュラスおよび 27.5 % の静的水吸着容量を呈示する。その水吸着によって判定したゼオライト含量は、94.5 % である。

## 【 0 1 0 1 】

## [ 実施例 8 ]

( 本発明による実施例 )

30 ( 質量 ) 部のカオリン ( 乾燥 ) 対 70 ( 質量 ) 部の 4A ゼオライト ( 乾燥 ) 対 3.5 ( 質量 ) 部の 50 %  $\text{NaOH}$  溶液での、リンデ A 型構造を有するゼオライト ( 初期材料 1 )、カオリン ( 初期材料 4 ) および水酸化ナトリウム溶液から、1000 回転 / 分でミキサーにおいて湿潤混合物を製造する。2 % ( 10 % )  $\text{Mowiol}$  バインダー溶液を滴下する。カバーをかぶせた状態で 24 時間その混合物を保管して、湿度を均一にする。その後、その混合物を 1 mm のメッシュ幅を有する篩に通して粉にし、このようにして得た篩分け粒体 ( sieve granule ) を 6 % 乾燥減量で乾燥させる。乾燥後、乾式プレスを用いて 600 MPa のプレス圧で粒体を予備プレスして、18 mm の直径および 10 mm の厚みを有する円柱にする。それらの圧粉体を 1 mm 篩に通して粉にすることにより、プレス可能な粒体を得ることが可能である。その後、乾式プレスを用いて 1000 MPa の単位圧で、これらの粒体から、60 mm の直径および 3 mm の厚みを有するプリフォームを製造する。これらの円板の焼なましを行い、このとき、500 の、釉薬が施

10

20

30

40

50

された ( e n g o b e d ) 炭化ケイ素製の焼成プレート上にそれら載せる。

【 0 1 0 2 】

焼き戻し後、プリフォームの非ゼオライト成分を、実施例 1 と同じ方法で、リンデ A 型構造を有するゼオライトに変換する。

【 0 1 0 3 】

【表 7】

表 5 : バインダーフリーゼオライト 4 A 円板の特性

|                                         | ゼオライト 4 A 粉末<br>(初期材料 1) | バインダーフリー円板<br>(ゼオライト 4 A、実施例 8) |
|-----------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 結晶度 (ゼオライト 4 A<br>初期粉末に基づく X R D)<br>／％ | 1 0 0                    | 9 2                             |
| 結晶度 (ゼオライト 4 A<br>初期粉末に基づく水吸着容<br>量) ／％ | 1 0 0                    | 9 8 . 8                         |
| モジュラス                                   | 2 . 0 0                  | 2 . 0 1                         |
| 水吸着容量／質量％                               | 2 4 . 8                  | 2 4 . 5                         |
| 細孔輸送系の平均孔径／ $\mu$ m                     | —                        | 0 . 7 1                         |

10

20

【 0 1 0 4 】

[ 実施例 9 ]

( 本発明による実施例 )

1 0 L 粉碎ドラム内に 4 k g の粉碎ボール ( 2 0 m m ) を最初に計り入れる。その後、7 0 ( 質量 ) 部のゼオライト 4 A 粉末 ( 乾燥 ) および 3 0 ( 質量 ) 部のカオリン ( 乾燥 ) からなる 4 k g の原材料混合物を添加する。4 L 脱イオン水および 0 . 3 % 分散剤 ( D o l a p i x C E 6 4 ) を添加した後、粉碎ドラムを閉じ、スリップを 2 4 時間の粉碎枠まで粉碎する。粉碎プロセス後、スリップを 0 . 1 m m 篩に注入する。乾式プラスター鑄造で 1 0 0 × 1 0 0 × 1 2 m m <sup>3</sup> の寸法の板としてそのスリップの鑄造を行う。おおよそ 7 5 分間放置した後 ( この時間は、破片形成に依存し、そしてまたその形成は、周囲温度および湿度による影響を受ける ) 、板を鑄型から外し、5 % の乾燥減量で乾燥させる)。これらの板の焼きなましを行い、このとき、5 0 0 の、釉薬が施された炭化ケイ素製の焼成プレート上にそれら載せる。

30

【 0 1 0 5 】

焼き戻し後、プリフォームの非ゼオライト成分を、実施例 1 と同じ方法で、リンデ A 型構造を有するゼオライトに変換する。

【 0 1 0 6 】

【表 8】

表 6 : バインダーフリーゼオライト 4 A 板の特性

|                                         | ゼオライト 4 A 粉末<br>(初期材料 1) | バインダーフリー円板<br>(ゼオライト 4 A、実施例 8) |
|-----------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 結晶度 (ゼオライト A 初期粉<br>末に基づく X R D) ／％     | 1 0 0                    | 9 2                             |
| 結晶度 (ゼオライト 4 A 初期<br>粉末に基づく水吸着容量)<br>／％ | 1 0 0                    | 9 8 . 8                         |
| モジュラス                                   | 2 . 0 0                  | 2 0 . 0 1                       |
| 水吸着容量／質量％                               | 2 4 . 8                  | 2 4 . 5                         |

40

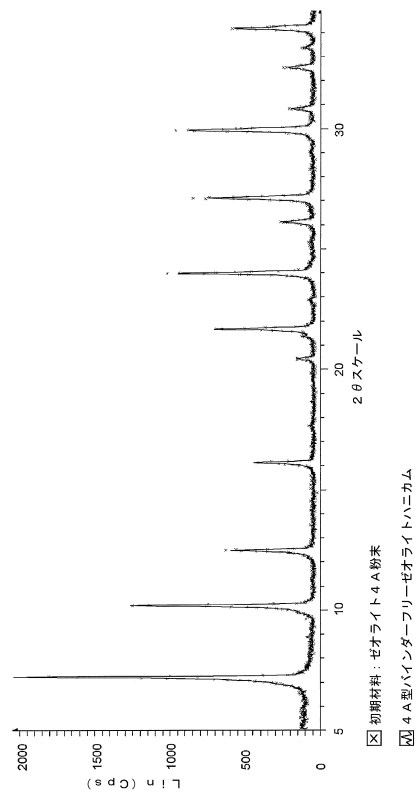
【 0 1 0 7 】

( 文献 )

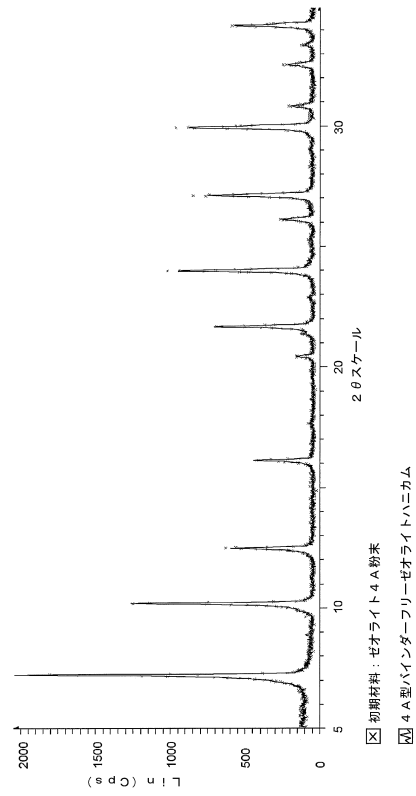
50

- 1 D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 86.
- 2 K. Schuman, B. Unger, A. Brandt; OT 2010, 82, 6, 929.
- 3 R. Xu, J. Chen, Z. Gao and W. Yan (eds.), Stud. Surf. Sci. Catal. 170: Proc. 15th. Intern. Zeol. Conf., Beijing 2007, Elsevier, 2007.
- 4 A. Hauer, Dissertation, TU Berlin, 2002.
- 5 A. Hauer, 23. deutsche Zeolithtagung 2.-4. März 2011, Erlangen (Book of Abstracts, Dechema, p. 36).
- 6 J. Janchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach and W. Brosicke, Proc. Third Workshop of IEA/ECES Annex 17, 1-2 Oct. 2002, Tokyo. 10
- 7 S.J. Schmieg, B.K. Cho, S.H. Oh; Applied Catalysis B: Environmental, 2004,49,113-125.
- 8 S.B.C. Pergher, R.M. Dallago, R.C. Veses, C.E. Gigola, I.M. Baibich; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004,209,107-115.
- 9 H. Richter, I. Voigt, J.-T. Kuhnert, Desalination 2006, 199, 92.
- 10 J. T. Mullhaupt, P. C. Stephenson, US Patent 5 554 208, 1995.
- 11 K. Steigleder, US Patent 5 190 903, 1991.
- 12 H. Watanabe, T. Takewaki, M. Yamazaki, H. Kakiuchi, K. Inagaki, Kouji, A. Kosaka, N. Ho-sokawa, US Patent 7 527 777, 2005.
- 13 A. Pfenninger in "Molecular Sieves - Science and Technology", vol. 2, Springer-Verlag, 1999, 163. 20
- 14 T. Takeuchi, M. Mouri, S. Okabayashi, S. Miyamura; US Patent 5 387 564, 1995.
- 15 K. Schumann, A. Brandt, B. Unger, F. Scheffler, Tagungsband zum Jahrestreffen des Fachausschusses Adsorption, 24.-25.03.2011, Würzburg, 24.
- 16 H. Kerskes, K. Sommer, H. Müller-Steinhagen, Abschlussbericht: MonoSorp Ein integriertes Konzept zur solarthermischen Gebäudeheizung mit Sorptionswärmespeicher, Förderungsnummer: BWK25006, p. 23 et seqq.
- 17 M. Minami, K. Enomoto; JP Patent 62 283 812 1987.
- 18 P. A. Howell, N. A. Acara; US Patent 3 119 660 1964.
- 19 H. Keshavan, O.P. Siclovan, D. Hancu; US Patent 2009/0318283, 2009. 30
- 20 Y. Huang, A. Bar-Ilan, US Patent 6 759 358, 2004.
- 21 F. Scheffler, R. Herrmann, W. Schwieger, M. Scheffler, Microporous and Mesoporous Materials, 67,2004,53-59.
- 22 D.E. Hildebrandt, US Patent 4 381 256, 1983.
- 23 A. Brandt, J. Schmeiser, B. Unger, H. Tschritter, U. Henkel, B. Gojdar, D. Gruhle, G. Winterstein; DE Patent 10 2008 046 155, 2009.
- 24 J. P. Verduijn; US Patent 5 665 325 1997.
- 25 G. Heinze, G. Reiss, F. Schwochow, G. Ullrich; US Patent 3 773 690 1973.
- 26 B. Hees, L. Puppe, G. Reiss; US Patent 5 962 358, 1999.
- 27 D. Bathen, M. Breitbach, "Adsorptionstechnik", Springer-Verlag, 2001, 13. 40
- 28 T. Takeuchi, M. Mouri, S. Okabayashi, S. Miyamura; US Patent 5 387 564, 1995.
- 29 H. Miyamoto, M. Ohta, K. Ishikawa, Y. Sueda, M. Kaji, US Patent 5 518 678, 1995.
- 30 H.-G. Fritz, C. Trefzger, H.H. Hofer; DE Patent 198 15 564, 1999.
- 31 S.B. Ogunwumi, P.D. Tepesch, R.R. Wusirika; US Patent 2010/0304957, 2010.

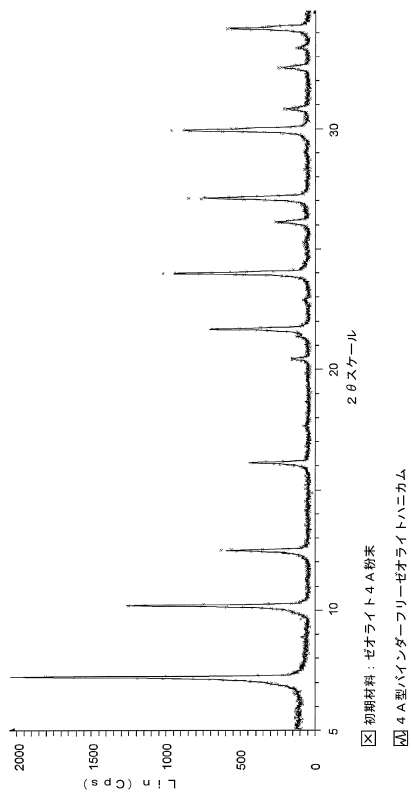
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

|               |           |               |   |
|---------------|-----------|---------------|---|
| (51)Int.Cl.   |           | F I           |   |
| B 0 1 J 37/10 | (2006.01) | B 0 1 J 37/10 |   |
| B 0 1 J 37/06 | (2006.01) | B 0 1 J 37/06 |   |
| B 0 1 J 37/08 | (2006.01) | B 0 1 J 37/08 |   |
| B 0 1 J 20/18 | (2006.01) | B 0 1 J 20/18 | A |
| B 0 1 J 20/30 | (2006.01) | B 0 1 J 20/30 |   |

(72)発明者 ブラート、アルフォンス  
ドイツ連邦共和国 0 7 5 5 2 ゲラ、ツァイツァー シュトラッセ 9 4

(72)発明者 フィッシャー、グンドゥラ  
ドイツ連邦共和国 0 7 6 4 6 シュタットローダー、ローザ - ルクセンブルク - シュトラッセ  
6

(72)発明者 リヒター、ハンネス  
ドイツ連邦共和国 0 7 6 2 9 ヘルムスドルフ、アム バット 4

審査官 小野 久子

(56)参考文献 特開昭52 - 109498 (JP, A)  
特開平02 - 217313 (JP, A)  
特開平06 - 183725 (JP, A)  
特開平03 - 295805 (JP, A)  
特開昭58 - 088120 (JP, A)  
特表2012 - 502993 (JP, A)  
特表2011 - 514839 (JP, A)  
特開2000 - 327327 (JP, A)  
特開2006 - 104028 (JP, A)  
ZHAO, Zhonglin, et al., Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents, INTERNATIONAL JOURNAL OF GREENHOUSE GAS CONTROL 1, 2007年, p.355-359

(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 / 1 8             |
| B 0 1 J | 2 0 / 3 0             |
| B 0 1 J | 2 9 / 0 8             |
| B 0 1 J | 3 7 / 0 0             |
| B 0 1 J | 3 7 / 0 6             |
| B 0 1 J | 3 7 / 0 8             |
| B 0 1 J | 3 7 / 1 0             |