

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7517397号
(P7517397)

(45)発行日 令和6年7月17日(2024.7.17)

(24)登録日 令和6年7月8日(2024.7.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 39/48 (2006.01)

C 0 1 B 39/48

請求項の数 4 (全24頁)

(21)出願番号	特願2022-209587(P2022-209587)	(73)特許権者	000003300
(22)出願日	令和4年12月27日(2022.12.27)		東ソー株式会社
(62)分割の表示	特願2021-92716(P2021-92716)の分割		山口県周南市開成町4 5 6 0番地
原出願日	平成28年8月9日(2016.8.9)	(72)発明者	石川 智也
(65)公開番号	特開2023-24789(P2023-24789A)		山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソ
(43)公開日	令和5年2月16日(2023.2.16)	(72)発明者	一株式会社 南陽事業所内
審査請求日	令和4年12月27日(2022.12.27)		青山 英和
(31)優先権主張番号	特願2015-159852(P2015-159852)	(72)発明者	山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソ
(32)優先日	平成27年8月13日(2015.8.13)		一株式会社 南陽事業所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	三島 崇禎
			山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソ
			一株式会社 南陽事業所内
		審査官	佐藤 慶明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A E I 型ゼオライトの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゆるみ嵩密度が 0.1 g/cm^3 以上 0.5 g/cm^3 以下であり、アルミナに対するシリカのモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比) が 1.5 以上 10.0 以下である A E I 型ゼオライト。

【請求項 2】

酸量が 1 mmol/g 以上 2 mmol/g 以下である請求項 1 に記載の A E I 型ゼオライト。

【請求項 3】

平均結晶径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 又は 2 に記載の A E I 型ゼオライト。

【請求項 4】

ケイ素に対するシラノール量のモル比が 0.5×10^{-2} 以下である請求項 1 又は 2 に記載の A E I 型ゼオライト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、A E I 型ゼオライトの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

A E I 型ゼオライトは、人工的に合成された結晶性アルミノシリケートである（特許文献 1）。A E I 型ゼオライトの製造方法として以下の方法が開示されている。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 では、珪酸ソーダ、及び Y 型ゼオライトを含む混合物を結晶化させることにより、アルミナに対するシリカのモル比（以下、「 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比」ともいう。）が 1 0 を超える A E I 型ゼオライトの製造方法が開示されている。

【 0 0 0 4 】

非特許文献 1 では、珪酸ソーダ、及び Y 型ゼオライトを含む混合物を結晶化する A E I 型ゼオライトの製造方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

非特許文献 2 では、珪酸ナトリウム、及び、Y 型ゼオライトの構造を有し $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高いゼオライトである U S Y 型ゼオライトを含む混合物を結晶化する、A E I 型ゼオライトの製造方法が開示されている。当該 A E I 型ゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 1 8 . 2 及び 1 4 . 8 であった。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 では、シリカ源としてテトラエチルオルトシリケート、硝酸アルミニウム、及び、フッ化水素酸を含む混合物を結晶化する $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 1 0 0 を超える A E I 型ゼオライトの製造方法が開示されている。当該 A E I 型ゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 5 3 2 及び 4 6 6 であった。

【 0 0 0 7 】

非特許文献 4 では、コロイダルシリカ、Y 型ゼオライト、及び 1 , 1 , 3 , 5 - テトラメチルピペリジニウムカチオンを含む原料を結晶化する S S Z - 3 9 の製造方法が開示されている。

【 0 0 0 8 】

非特許文献 5 では、U S Y 型ゼオライト、及び 1 , 1 , 3 , 5 - テトラメチルピペリジニウムカチオンを含む原料を結晶化する S S Z - 3 9 の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【文献】米国特許 5 , 9 5 8 , 3 7 0 号

【文献】米国特許公開 2 0 0 5 / 0 1 9 7 5 1 9 号

【非特許文献】

【 0 0 1 0 】

【文献】J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 2 (2 0 0 0) p 2 6 3

【文献】C h e m . C o m m u n . , 4 8 (2 0 1 2) p 8 2 6 4

【文献】C h e m i s t r y L e t t e r s , 4 3 (2 0 1 4) p 3 0 2

【文献】第 3 0 回ゼオライト研究発表会、A 5 (2 0 1 4 年)

【文献】C h e m . C o m m u n . , 5 1 (2 0 1 5) p 1 1 0 3 0

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

これまで報告されている $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 1 0 0 以下の A E I 型ゼオライトの製造方法は全て、Y 型構造を有する結晶性アルミノシリケートを A E I 型ゼオライトに構造転換させる製造方法であった。

【 0 0 1 2 】

また、特許文献 2 は Y 型構造を有する結晶性アルミノシリケートを使用しない。しかしながら、得られる A E I 型ゼオライトは $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 1 0 0 を超える高いものしか得られなかった。さらに、特許文献 2 の製造方法は A E I 型ゼオライトを製造するためにフッ素を必須とする。フッ素は腐食性が高いため、これを使用する A E I 型ゼオライトの製造方法においては、特殊な製造装置が必要となる。これに加え、A E I 型ゼオライ

10

20

30

40

50

ト製造後の排水等にフッ素が含まれるため、これを処理するための追加の工程が必要となる。そのため、特許文献2のA E I型ゼオライトの製造方法を工業的に適用する場合、製造コストが著しく高くなる。

【0013】

そのため、現実的なA E I型ゼオライトの製造方法、特に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下のA E I型ゼオライトの製造方法は、アルミナ源はY型構造を有する結晶性アルミノシリケートに限定されていた。結晶性アルミノシリケートはコストが高い。そのため、結晶性アルミノシリケートを用いるA E I型ゼオライトの製造方法は工業的な製造方法としての適用が困難であった。

【0014】

これらの課題に鑑み、本発明はY型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換によらず、なおかつ、フッ素やリンを使用しないでA E I型ゼオライトが得られる製造方法を提供することを目的とする。更には、本発明は、製造コストを抑制した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下のA E I型ゼオライトの工業的な製造方法を提供することを別の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、A E I型ゼオライトの製造方法について検討した。その結果、特定の構造指向剤とアルミナ源とを含む特定の組成物を結晶化させることで、Y型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換によらず、なおかつ、フッ素を使用することなくA E I型ゼオライトを見出した。

【0016】

すなわち、本発明はアルミナ源、シリカ源、構造指向剤、ナトリウム源及び水含有し、アルミナ源及びシリカ源の合計重量に対する結晶性アルミノシリケートの重量割合が0重量%以上10重量%以下である組成物を結晶化し、なおかつ、前記組成物のシリカに対する水酸化物イオンのモル比が0.45以上であること、又は、結晶化時間が80時間以上であること、の少なくともいずれかを満たす結晶化工程、を有するA E I型ゼオライトの製造方法である。

【0017】

以下、本発明のA E I型ゼオライトの製造方法について説明する。

【0018】

本発明はA E I型ゼオライトの製造方法に係る。A E I型ゼオライトとは、A E I構造を有するゼオライトであり、特にA E I構造を有するアルミノシリケートである。

【0019】

アルミノシリケートは、アルミニウム(Al)とケイ素(Si)とが酸素(O)を介したネットワークの繰返しからなる構造である。

【0020】

A E I構造とは、国際ゼオライト学会(International Zeolite Association)のStructure Commissionが定めているIUPAC構造コード(以下、単に「構造コード」ともいう。)で、A E I型となる構造である。

【0021】

A E I型ゼオライトの結晶相は、Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Fifth revised edition, p. 483 (2007)に記載の粉末X線回折(以下、「XRD」とする。)パターン、又は、IZAの構造委員会のホームページ<http://www.iza-structure.org/databases/>のZeolite Framework TypesのA E Iに記載のXRDパターンのいずれかと比較することで、これを同定することができる。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法により得られるA E I型ゼオライトとして、S S Z - 39を挙げることができる。さらに、本発明の製造方法は $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下のA E I型ゼオライト、更には $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が50以下のA E I型ゼオライトの製造方法として適している。

【0023】

本発明の製造方法は、アルミナ源、シリカ源、構造指向剤、ナトリウム源及び水を含有し、アルミナ源及びシリカ源の合計重量に対する結晶性アルミノシリケートの重量割合が10重量%以下である組成物を結晶化する結晶化工程を有する。結晶化工程においてアルミナ源、シリカ源、構造指向剤、ナトリウム源及び水を含有する組成物（以下、「原料組成物」ともいう。）が結晶化し、A E I型ゼオライトが得られる。

10

【0024】

アルミナ源はアルミニウム（Al）を含む化合物である。ゼオライトを製造するためのアルミナ源として、一般的に、アルミニウムイソプロポキシド、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、擬ペーマイト、アルミナゾル、無定形アルミノシリケート、結晶性アルミノシリケートなどが知られている。人工的に合成されるゼオライトが結晶化できるか否かは、アルミナ源として使用するアルミニウム化合物の種類に大きく依存する。目的とする構造を有するゼオライトを得るためのアルミナ源は実質的に限られており、原料組成物の組成が同じであったとしても、アルミナ源の種類によっては、目的とする構造のゼオライトが得られない。A E I型ゼオライトは人工的に合成された結晶性アルミノシリケートである。 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下のA E I型ゼオライトの製造方法は、アルミナ源に含まれる結晶性ゼオライトの構造ユニットを再構築する方法、いわゆるゼオライトの構造転換による製造方法、具体的にはY型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換による製造方法のみであった。Y型構造を有する結晶性アルミノシリケートとは、構造コードでFAU型となる構造を有し、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が3を超える結晶性アルミノシリケートであり、具体的にはY型ゼオライト、USY型ゼオライト、ZSM-3、ZSM-20及びLZ-210からなる群の少なくとも1種を挙げることができる。

20

【0025】

これに対し、本願発明の製造方法では、Y型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換によらずにA E I型ゼオライトが得られ、特に $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下のA E I型ゼオライトが得られる。そのため、アルミナ源はアルミニウムを含む化合物であって、Y型構造を有する結晶性アルミノシリケート以外であればよい。さらに、本発明の製造方法においては、結晶性アルミノシリケートの構造転換によらずにA E I型ゼオライトを得ることが好ましいため、原料組成物は、アルミナ源及びシリカ源の合計重量に対する結晶性アルミノシリケートの重量割合が10重量%以下であり、更には、アルミナ源及びシリカ源の合計重量に対するFAU型となる構造を有する結晶性アルミノシリケートの重量割合が10重量%以下であることが好ましい。更には、原料組成物は、アルミナ源及びシリカ源の合計重量に対するY型構造を有する結晶性アルミノシリケートの重量割合は10重量%以下、更には5重量%以下、また更には1重量%以下であることが好ましく、実質的に、Y型構造を有する結晶性アルミノシリケートを含まないことが好ましい。

30

40

【0026】

アルミナ源は非晶質のアルミニウム化合物であることが好ましい。これにより、結晶性アルミノシリケートをアルミナ源として使用するA E I型ゼオライトの製造方法と比べ、本発明の製造方法はより工業的に適用しやすくなる。ここで、非晶質のアルミニウム化合物とはXRDにおいて規則性を有するピークを有さないものであり、幅の広いハローパターンを示すものを挙げることができる。

【0027】

アルミナ源は、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、無定形アルミノシリケート、Y型構造以外の構造を有する結晶性アルミノシリケート、金属アルミニウム、擬ペーマイト、アルミナゾル、及びアル

50

ミニウムアルコキシドからなる群の少なくとも１種、更には酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、擬ペーマイト、アルミナゾル、及び無定形アルミノシリケートからなる群の少なくとも１種、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、無定形アルミノシリケート、擬ペーマイト、アルミナゾル、及びアルミニウムアルコキシドからなる群の少なくとも１種、であることが好ましく、硫酸アルミニウム又は無定形アルミノシリケートの少なくともいずれかであることがより好ましい。これにより、Ｙ型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換によらずＡＥＩ型ゼオライトを結晶化することができることはもちろん、結晶性アルミノシリケートの構造転換によらずＡＥＩ型ゼオライトを結晶化することができる。アルミナ源としての無定形アルミノシリケートはシリカ含有率が４３重量％超（ケイ素含有率として２０重量％超）であることが好ましく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が１．４以上２０００以下、更には１．４以上１００以下、また更には１．４以上５０以下の無定形アルミノシリケートを挙げることができる。

10

【００２８】

原料組成物は、Ｙ型構造を有する結晶性アルミノシリケート以外の結晶性アルミノシリケートを含んでいてもよい。しかしながら、原料組成物中の結晶性アルミノシリケートが多くなると、ゼオライト転換によるＡＥＩ型ゼオライトの生成が支配的となる。そのため、原料組成物が多量の結晶性アルミノシリケートを含むことは好ましくない。一方、少量の結晶性アルミノシリケートは種晶として機能し、これはＡＥＩ型ゼオライトの核発生を促進させる。そのため、原料組成物は種晶を含んでいてもよく、酸化物換算した原料組成物中のＳｉ及びＡｌの合計重量に対する、酸化物換算した原料組成物中の結晶性アルミノシリケート中のＳｉ及びＡｌの重量割合（以下、「 $(\text{Si}-\text{Al})_{\text{cry}}/(\text{Si}-\text{Al})_{\text{total}}$ 」ともいう。）０重量％以上１０重量％以下であり、０重量％以上５重量％以下であることが好ましい。原料組成物が結晶性アルミノシリケートを含む場合、０重量％超１０重量％以下、更には３重量％以上５重量％以下、また更には４．１重量％以上４．６重量％以下であることが挙げられる。

20

【００２９】

なお、原料組成物中の酸化物換算したＳｉ及びＡｌの合計重量は、原料組成物中のＳｉ及びＡｌを測定し、それぞれ SiO_2 及び Al_2O_3 に換算し、その合計重量とすればよい。同様に、原料組成物中の結晶性アルミノシリケート中のＳｉ及びＡｌの重量は、結晶性アルミノシリケートのＳｉ及びＡｌを測定し、それぞれ SiO_2 及び Al_2O_3 に換算し、その合計重量とすればよい。

30

【００３０】

原料組成物に含まれる結晶性アルミノシリケートはＹ型構造以外の構造を有する結晶性アルミノシリケートであり、更にはＹ型ゼオライト、ＵＳＹ型ゼオライト、ＺＳＭ－３、ＺＳＭ－２０及びＬＺ－２１０以外の結晶性アルミノシリケートを挙げることができる。これにより、結晶性アルミノシリケートが存在してもＹ型ゼオライトの構造転換を生じさせることなく、主として非晶質のアルミニウム化合物の結晶化によりＡＥＩ型ゼオライトを製造することができる。さらに、原料組成物が結晶性アルミノシリケートを含む場合、当該結晶性アルミノシリケートはＡＥＩ型ゼオライト、ＣＨＡ型ゼオライト、ＫＦＩ型ゼオライト及びＬＥＶ型ゼオライトからなる群の少なくとも１種であり、ＡＥＩ型ゼオライト又はＣＨＡ型ゼオライトの少なくともいずれかであることが好ましく、更にはＣＨＡ型ゼオライトであることが好ましい。原料組成物が少量のＣＨＡ型ゼオライトを含むことによって、ＡＮＡ型ゼオライト等のＡＥＩ型ゼオライト以外の結晶性アルミノシリケートの生成がより一層抑制される傾向がある。

40

【００３１】

原料組成物が含有する結晶性アルミノシリケートは平均粒径が０．５μｍ以上５μｍ以下、更には０．５μｍ以上４μｍ以下、また更には０．８５μｍ以上４μｍ以下を挙げることができる。

【００３２】

50

シリカ源はケイ素 (S i) を含む化合物である。シリカ源は、シリカゾル、ヒュームドシリカ、沈降法シリカ、無定形ケイ酸、及び、無定形アルミノシリケートからなる群の少なくとも 1 種であることが好ましく、無定形ケイ酸又は無定形アルミノシリケートの少なくともいずれかであることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

A E I 型ゼオライトが得られる構造指向剤 (以下、「 S D A 」ともいう。) としては、ピペリジニウムカチオン、ピラゾリニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、アゾニウム [5 , 4] デカンカチオン、アゾニアビシクロ [3 , 3 , 1] ノナンカチオン、アゾニアビシクロ [3 , 2 , 1] オクタンカチオン、及び、カンヒジニウムカチオンなどが知られている。

10

【 0 0 3 4 】

本発明の製造方法において、 S D A はピペリジニウムカチオンであることが好ましく、 N , N - アルキル - 2 , 6 - アルキルピペリジニウムカチオン (N , N - ジアルキル - 2 , 6 - ジアルキルピペリジニウムカチオン) 又は N , N - アルキル - 3 , 5 - アルキルピペリジニウムカチオン (N , N - ジアルキル - 3 , 5 - ジアルキルピペリジニウムカチオン) の少なくともいずれか、更には、 1 , 1 - ジエチル - c i s - 2 , 6 - ジメチルピペリジニウムカチオン又は 1 , 1 - ジメチル - 3 , 5 - ジメチルピペリジニウムカチオンの少なくともいずれかであることが好ましい。 A E I 型ゼオライトが得られる S D A として知られている化合物の中でも、これらのいずれかのカチオンを S D A とすることで、アルミナ源として高価な結晶性アルミノシリケートの使用量を低減することができる。

20

【 0 0 3 5 】

原料混合物に含まれる S D A は、上記のいずれかのカチオンを含む水酸化物、ハロゲン化合物及び硫酸塩からなる群の少なくとも 1 種、更には水酸化物又はハロゲン化合物であることが挙げられる。汎用的な製造設備を使用できることから、 S D A は水酸化物の塩であること、また更には水酸化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物からなる群の少なくとも 1 種であり、また更には上記のカチオンの水酸化物、塩化物及び臭化物からなる群の少なくとも 1 種であることが挙げられる。特に好ましい S D A として、 1 , 1 - ジメチル - 3 , 5 - ジメチルピペリジニウムヒドロキシド (以下、「 D M D M P O H 」ともいう。) 又は 1 , 1 - ジエチル - c i s - 2 , 6 - ジメチルピペリジニウムヒドロキシド (以下、「 D E D M P O H 」ともいう。) の少なくともいずれかを挙げることができる。

30

【 0 0 3 6 】

ナトリウム源はナトリウムを含む化合物であり、特に塩基性を示すナトリウムの化合物が挙げられる。原料組成物がナトリウムを含有することで、非晶質のアルミナ源から A E I 型ゼオライトを得ることができる。具体的なナトリウム源として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム及び硫酸ナトリウムからなる群の少なくとも 1 種、更には水酸化ナトリウムを挙げることができる。また、シリカ源またはアルミナ源がナトリウムを含む場合、当該ナトリウムもナトリウム源とすることができる。

【 0 0 3 7 】

原料組成物は、ナトリウム以外のアルカリ金属を含む化合物 (以下、「アルカリ金属源」ともいう。) を含んでいることが好ましい。アルカリ金属源を含むことにより、 A E I 型ゼオライト以外の構造の結晶性アルミノシリケートの副生が抑制されやすくなる。アルカリ金属源は、ナトリウム以外のアルカリ金属を含む化合物であり、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群の少なくとも 1 種を含む化合物であり、更にはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群の少なくとも 1 種を含む水酸化物である。

40

【 0 0 3 8 】

工業的に入手しやすいため、アルカリ金属源はカリウムを含む化合物であることが好ましく、水酸化カリウム、炭酸カリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウム及び臭化カリウムからなる群の少なくとも 1 種であることがより好ましい。さらに、工業的に入手やすく、比較的安価であることからアルカリ金属源は水酸化カリウムであることが好ましい。

50

【0039】

原料組成物は水を含む。原料組成物が含む水は、蒸留水、脱イオン水や純水であればよい。また、アルミナ源やシリカ源など、原料組成物に含まれる他の成分に由来する水であってもよい。

【0040】

原料組成物における、アルミナに対するシリカのモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比) は更には5以上100以下、更には5以上90以下であることが好ましい。得られるA E I型ゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比は原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比より低くなる。そのため、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下であることで、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下のA E I型ゼオライトが得られる。A E I型ゼオライトの収率がより向上するため、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比は10以上、更には15以上、また更には20以上、また更には23以上であることが好ましい。原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比として、5以上100以下、更には10以上65以下、また更には15以上60未満、また更には15以上50以下、また更には15以上50未満を挙げることができる。

10

【0041】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が50以下のA E I型ゼオライトを得る場合、好ましい原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比として、は20以上46以下、更には23以上44以下、また更には23以上36以下を挙げることができる。 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10以上30以下のA E I型ゼオライトを得るための特に好ましい原料組成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比として15以上30未満、更には20以上28以下を挙げることができる。

20

【0042】

原料組成物におけるシリカに対するSDAのモル比 (以下、「 $\text{SDA} / \text{SiO}_2$ 比」ともいう。) は、0.05以上であることが好ましい。よりA E I型ゼオライトの結晶化を促進させるために $\text{SDA} / \text{SiO}_2$ 比は0.10以上、更には0.13以上、また更には0.15以上であることが好ましい。製造コストを低減させる観点からSDAは少ないことが好ましく、 $\text{SDA} / \text{SiO}_2$ 比が0.40以下、更には0.30以下、また更には0.25以下であることが好ましい。A E I型ゼオライトの結晶化の効率及び製造コストの観点から、原料組成物の $\text{SDA} / \text{SiO}_2$ 比は0.05以上0.40以下、更に0.10以上0.30以下、また更には0.13以上0.25以下、また更には0.13以上0.23以下、また更には0.15以上0.23以下であることが好ましい。

30

【0043】

原料組成物におけるシリカに対するナトリウムのモル比 (以下、「 Na / SiO_2 比」ともいう。) は、0.01以上1.0以下、更には0.1以上0.6以下であることが好ましい。特に好ましい範囲として、 Na / SiO_2 比は0.1以上0.3未満、更には0.1以上0.25以下、また更には0.1以上0.2以下、また更には0.1以上0.18以下を挙げることができる。

【0044】

原料組成物におけるシリカに対するナトリウム以外のアルカリ金属のモル比 (以下、「 M / SiO_2 比」ともいう。) は、0以上0.5以下、更には0以上0.3未満、また更には0以上0.2以下、また更には0以上0.1以下、また更には0以上0.05以下であればよい。

40

【0045】

原料組成物がアルカリ金属源を含む場合、原料組成物のナトリウムに対する、ナトリウム以外のアルカリ金属のモル比 (以下、「 M / Na 比」ともいう。) は、0以上2.0以下、更には0を超え1.0以下、また更には0.05以上0.6以下、また更には0.1以上0.6以下を挙げることができる。ナトリウム以外のアルカリ金属の割合はナトリウムの割合以下であることが好ましく、 M / Na 比は0.05以上0.5以下、更には0.05以上0.35以下、また更には0.1以上0.5以下、また更には0.1以上0.45以下を挙げることができる。

【0046】

50

原料組成物がナトリウム以外のアルカリ金属 (M) とナトリウムとを含有する場合、原料組成物中のシリカに対するアルカリ金属のモル比 (以下、「 $(M + Na) / SiO_2$ 」ともいう。) の好ましい範囲は、0.1 以上 0.6 以下、更には 0.1 以上 0.5 以下、また更には 0.1 以上 0.3 未満である。例えば、 $(M + Na) / SiO_2$ 比は 0.1 以上 0.28 以下、更には 0.1 以上 0.25 以下であってもよい。

【0047】

原料組成物のシリカに対する水のモル比 (以下、「 H_2O / SiO_2 比」とする。) は、3 以上 50 以下、更には 5.0 以上 50.0 以下、また更には 5.0 以上 25.0 以下を上げることができる。 H_2O / SiO_2 比をこの範囲とすることで非晶質のアルミナ源から AEI 型ゼオライトが結晶化しやすくなる。

10

【0048】

より短時間で非晶質のアルミナ源から AEI 型ゼオライトを結晶化させるため、 H_2O / SiO_2 比は 5.0 以上 20.0 未満であることが好ましい。なお、原料組成物に結晶性アルミノシリケートが含まれる場合、 H_2O / SiO_2 比は 8.0 以上 15.0 以下であることが挙げられる。

【0049】

原料組成物は水酸化物イオン (OH^-) を含む。水酸化物イオンは原料組成物に含まれる各成分から持ち込まれる水酸化物イオン (OH^-) を含んでいてもよい。AEI 型ゼオライトが結晶化するための原料組成物中のシリカに対する水酸化物イオン (以下、「 OH^- / SiO_2 比」ともいう。) は 0.1 以上 1.0 以下、更には 0.2 以上 0.8 以下また更には 0.3 以上 0.8 以下であることが挙げられる。 OH^- / SiO_2 比が高いほど AEI 型ゼオライトの結晶化が促進される。 OH^- / SiO_2 比が 0.45 以上であれば、工業的に適用可能な結晶化時間で AEI 型ゼオライトが結晶化する。 OH^- / SiO_2 比は 0.45 以上 0.8 以下、更には 0.47 以上 0.8 以下であることが好ましい。 OH^- / SiO_2 比は 0.45 以上の場合、結晶化時間が 80 時間以上であってもよい。しかしながら、 OH^- / SiO_2 比が 0.45 以上であれば、結晶化時間が 80 時間未満であっても、AEI 型ゼオライトが単一相で結晶化する。

20

【0050】

原料組成物の組成として以下のモル組成である。なお、以下の組成における各割合はモル (mol) 割合であり、M はナトリウム以外のアルカリ金属、SDA は有機構造指向剤である。

30

【0052】

以下の組成である。

SiO_2 / Al_2O_3 比	1.0 以上 6.0 未満
SDA / SiO_2 比	0.1 以上 0.30 以下
Na / SiO_2 比	0.05 以上 0.30 未満
M / SiO_2 比	0.02 以上 0.5 以下
H_2O / SiO_2 比	9 以上 20 未満
OH^- / SiO_2 比	0.45 以上 0.8 以下

【0053】

原料組成物の組成は、本明細書に記載した SiO_2 / Al_2O_3 比、 SDA / SiO_2 比、 Na / SiO_2 比、 M / SiO_2 比、 $(M + Na) / SiO_2$ 比、 M / Na 比、 H_2O / SiO_2 比及び OH^- / SiO_2 比の各範囲の組合せからなる組成を有していればよい。本発明において、原料組成物の組成は一般的な方法により求めることができる。

40

【0054】

原料組成物は結晶化後の排水処理を必要とする元素を実施的に含んでいないことが好ましい。このような元素として、フッ素 (F) やリン (P) を上げることができる。原料組成物がフッ素を含有する場合、製造装置に対腐食性の材質を用いる必要がある。そのため、原料組成物はフッ素を含まないこと、すなわち、フッ素含有量が 0 重量 ppm であることが好ましい。しかしながら、通常の組成分析等による測定誤差を考慮すると、原料組成

50

物のフッ素含有量は検出限界以下であり、更には100重量ppm以下、また更には10重量ppm以下であることが挙げられる。原料組成物がフッ素やフッ素化合物を含有しないことで、汎用的な設備を用いたA E I型ゼオライトの製造ができる。また、原料組成物はリンを含まないことが好ましく、リン含有量は検出限界以下であること、更には100重量ppm以下、また更には10重量ppm以下であることが好ましい。

【0055】

原料組成物中のフッ素含有量及びリン含有量は、ICPなど一般的な測定方法により測定することができる。

【0056】

結晶化工程において、原料組成物が結晶化すれば、その結晶化方法は適宜選択することができる。好ましい結晶化方法として、原料組成物を水熱処理することが挙げられる。水熱処理は、原料組成物を密閉耐圧容器に入れ、これを加熱すればよい。水熱処理条件として以下のものを挙げることができる。

処理温度 : 100 以上、200 以下、好ましくは130 以上、190 以下、より好ましくは140 以上、180 以下の任意の温度

処理圧力 : 自生圧

【0057】

結晶化時間は80時間以上、更には100時間以上であることが好ましい。結晶化時間が80時間以上の場合、 OH^-/SiO_2 比は0.45以上であってもよいが、結晶化時間は80時間以上であれば、原料組成物は OH^-/SiO_2 比が0.45未満であってもA E I型ゼオライトが単一相で結晶化する。結晶化時間は500時間以下、更には300時間以下、また更には200時間以下であればよい。

【0058】

OH^-/SiO_2 比が0.45未満であれば、120時間以上、更には150時間以上の結晶化時間でA E I型ゼオライトの単一相が結晶化する。また、 OH^-/SiO_2 比が0.45以上であれば、結晶化時間が75時間以下、更には50時間以下であってもA E I型ゼオライトが単一相で結晶化する。

【0059】

結晶化工程における原料組成物は、静置された状態又は攪拌された状態のいずれでもよい。得られるA E I型ゼオライトの組成がより均一になるため、結晶化は原料組成物が攪拌された状態で行うことが好ましい。得られたA E I型ゼオライトは、必要に応じて解砕や粉碎をしてもよい。

【0060】

本発明のA E I型ゼオライトの製造方法は、結晶化工程の後、洗浄工程、乾燥工程、S D A除去工程、アンモニウム処理工程又は熱処理工程の1つ以上を含んでもよい。

【0061】

洗浄工程は、結晶化後のA E I型ゼオライトと液相とを固液分離する。洗浄工程は、公知の方法で固液分離をし、固相として得られるA E I型ゼオライトを純水で洗浄すればよい。

【0062】

乾燥工程は、結晶化工程後又は洗浄工程後のA E I型ゼオライトから水分を除去する。乾燥工程の条件は任意であるが、結晶化工程後又は洗浄工程後のA E I型ゼオライトを、大気中、50 以上、150 以下、更には100 以上、150 以下で2時間以上、静置又はスプレードライヤーによる乾燥が例示できる。

【0063】

S D A除去工程は、A E I型ゼオライトに含まれるS D Aを除去するために行う。通常、結晶化工程を経たA E I型ゼオライトは、その細孔内にS D Aを含有している。そのため、必要に応じてこれを除去することができる。

【0064】

S D A除去工程は、S D Aが除去されれば任意の方法で行うことができる。これらの除

10

20

30

40

50

去法として、酸性水溶液を用いた液相処理、レジンをなどを用いた交換処理、熱分解処理及び焼成処理からなる群の少なくとも１種を挙げることができる。製造効率の観点から、ＳＤＡ除去工程は熱分解処理、又は焼成処理のいずれかであることが好ましい。

【００６５】

アンモニウム処理工程は、ＡＥＩ型ゼオライトに含有されるアルカリ金属を除去するために行う。アンモニウム処理工程は一般的な方法で行うことができる。例えば、アンモニウムイオンを含有する水溶液をＡＥＩ型ゼオライトと接触させることで行う。

【００６６】

熱処理工程では、ＡＥＩ型ゼオライトを４００以上、６００以下の熱処理を行う。カチオンタイプがアンモニウム型（ NH_4^+ 型）のＡＥＩ型ゼオライトである場合、当該熱処理により、カチオンタイプがプロトン型（ H^+ 型）のＡＥＩ型ゼオライトとなる。より具体的な焼成条件としては、大気中、５００、１～２時間を挙げることができる。

【００６７】

従来のＡＥＩ型ゼオライトの製造方法は、従来のゼオライト転換によるＡＥＩ型ゼオライトの製造方法と比べて、原料組成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と、得られるＡＥＩ型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の差が少ない。例えば、本発明の製造方法では、 OH^-/SiO_2 比が０．４９以上０．７２以下と、水酸化物イオンが多い原料組成物を用いた場合であっても、原料組成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に対する得られるＡＥＩ型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比（以下、「ＳＡＲ変化率」ともいう。）が、６０％以下、更には５８％以下であることが挙げられる。ＳＡＲ変化率は低いほど、原料組成物からのＡＥＩ型ゼオライトの結晶化が効率よくなる。そのため、本発明の製造方法のＳＡＲ変化率、特に原料組成物の OH^-/SiO_2 が０．３６以上０．４９以下におけるＳＡＲ変化率は５５％以下、更には５０％以下、また更には４８％以下、また更には４５％以下であることが好ましい。

【００６８】

本発明の製造方法は高い OH^-/SiO_2 比におけるＳＡＲ変化率が低いいため、特に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が５０以下、更には２５以下、また更には１５以上２５以下のＡＥＩ型ゼオライトを得るための製造方法として適している。

【００６９】

結晶化工程では、例えば、下式で求められるＡＥＩ型ゼオライトの収率として、４０％を超え、５０％以上、更には７０％以上、また更には７５％以上であることが挙げられる。

【００７０】

$$\text{収率（重量％）} = \left(\text{ＡＥＩ型ゼオライト中の} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{及び} \text{SiO}_2 \text{の合計重量} \right) / \left(\text{原料組成物中の} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{及び} \text{SiO}_2 \text{の合計重量} \right) \times 100$$

ここで、ＡＥＩ型ゼオライトの Al_2O_3 及び SiO_2 との合計重量は、ＡＥＩ型ゼオライト中のＡｌ含有量を測定し、これを Al_2O_3 換算して求まる重量、及び、ＡＥＩ型ゼオライト中のＳｉ含有量を測定し、 SiO_2 換算して求まる重量の合計重量である。また、原料組成物中の Al_2O_3 及び SiO_2 の合計重量も同様な方法で求めればよい。

【００７１】

本発明において、原料組成物の水以外の成分に対するゼオライトの固形分の割合（以下、「固形分回収率」ともいう。）は高いことが好ましい。固形分回収率が高くなることで、本発明の製造方法の製造工程から排出される未利用成分が減少し、環境に対する負荷が小さくなる。固形分回収率は、以下の計算式から求められる値である。

【００７２】

$$\begin{aligned} & \text{固形分回収率（％）} \\ & = \left(\text{ＡＥＩ型ゼオライト中の金属を酸化物換算した重量の合計} \right) / \left(\text{原料組成物の水以外の成分の合計重量} \right) \times 100 \end{aligned}$$

ここで、金属を酸化物換算した重量は、Ｓｉ、Ａｌ及びＮａ、並びにＫなどのアルカリ属をそれぞれ SiO_2 、 Al_2O_3 及び Na_2O 、並びに K_2O などのアルカリ金属酸化物として換算して求めればよい。

10

20

30

40

50

【0073】

本発明の製造方法で得られるA E I型ゼオライトは、触媒担体として適した $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有し、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100以下、更には50以下、また更には30以下、更には25以下であること、及び、10以上、更には14以上、また更には15以上であることが挙げられる。特に好ましい $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比として10以上100以下、更には14以上50以下、更には15以上30以下であることが挙げられる。

【0074】

本発明の製造方法で得られるA E I型ゼオライトは、平均結晶径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、更には $0.5 \mu\text{m}$ 以上であること、及び、 $5 \mu\text{m}$ 以下、更には $2 \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。特に好ましい平均結晶径として $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下、更には $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。これにより、水熱雰囲気下へ晒されても劣化しにくくなる。これに加え、この様な平均結晶径であることにより、粒子同士が凝集しにくくなり、触媒基材への塗布性の向上が期待できる。

10

【0075】

本発明における結晶径とは、一次粒子の粒径であり、電子顕微鏡で観察される独立した最小単位の粒子の直径である。平均結晶径は、電子顕微鏡で無作為に抽出した30個以上の一次粒子の結晶径を相加平均した値である。そのため、複数の一次粒子が凝集した二次粒子の直径である二次粒子径や平均二次粒子径と、結晶径や平均結晶径とは異なる。一次粒子の形状は、立方晶形状、正方晶形状、並びに、立方晶形状又は正方晶形状が複合化した双晶形状からなる群の少なくとも1種であってもよい。

20

【0076】

A E I型ゼオライトの充填性は、結晶化工程の条件や、結晶化後の処理工程によりある程度調整することができる。本発明のA E I型ゼオライトの充填性は、ゆるみ嵩密度として $0.1 \text{g} / \text{cm}^3$ 以上 $0.5 \text{g} / \text{cm}^3$ 以下である。ゆるみ嵩密度がこの範囲であることで、A E I型ゼオライトが触媒や吸着剤等として実用的な充填性を有するものとなる。ゆるみ嵩密度は、ふるいを通したA E I型ゼオライトを自然落下させて容器に充てんさせたときの嵩密度であり、これは一般的な粉体物性測定装置により測定することができる。

【0077】

本発明の製造方法で得られるA E I型ゼオライトは、酸触媒として十分な酸量を有する。酸量は、 $0.5 \text{mmol} / \text{g}$ 以上 $3 \text{mmol} / \text{g}$ 以下であり、更には $1 \text{mmol} / \text{g}$ 以上 $2 \text{mmol} / \text{g}$ 以下である。

30

【0078】

酸量は、有機物を除去した状態のプロトン型のA E I型ゼオライトをアンモニアT P D測定することで求めることができる。

【0079】

本発明の製造方法で得られるA E I型ゼオライトは、ケイ素に対するシラノール量のモル比（以下、「 SiOH / Si 比」ともいう。）が 0.5×10^{-2} 以下であることが挙げられる。理想的なA E I型ゼオライトはシラノールを含まないが、現実的に、A E I型ゼオライトはシラノールを含む。そのため、 SiOH / Si 比は0を超え 0.3×10^{-2} 以下、更には0を超え 0.2×10^{-2} 以下を挙げることができる。

40

【0080】

シラノール量は、有機物を除去した状態のアンモニウム型のA E I型ゼオライトをN M R測定することで求めることができる。

【0081】

本発明の製造方法で得られるA E I型ゼオライトは、高い耐熱性を有し、水熱雰囲気への曝露前後の結晶性の低下が少なく、Y型ゼオライトを原料として得られる従来のA E I型ゼオライトと比べて、水熱雰囲気への曝露前後の結晶性の低下が少ないことが好ましい。水熱雰囲気への曝露による結晶性の低下度合いは、水熱雰囲気に晒される前の結晶性に対する、水熱雰囲気に晒された後の結晶性の割合（以下、「結晶化維持率」ともいう。）を指標とすることができ、これは熱水雰囲気の曝露前後のX R Dピークの強度を比較する

50

ことで求めることができる。

【 0 0 8 2 】

本発明の製造方法で得られる A E I 型ゼオライトは、触媒担体や吸着剤として使用することができる。更には、本発明の製造方法で得られる A E I 型ゼオライトが銅又は鉄の少なくともいずれかを含有することで、これを触媒として、更には窒素酸化物還元触媒として使用することが期待できる。

【発明の効果】

【 0 0 8 3 】

本発明により、Y 型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換によらず、なおかつ、フッ素を使用しないで A E I 型ゼオライトが得られる製造方法を提供することができる。これにより、従来の A E I 型ゼオライトの製造方法と比べ製造コストを低減することができる。更には、本発明により、製造コストを抑制した A E I 型ゼオライトの工業的な製造方法を提供することができる。

【 0 0 8 4 】

更に、本発明の A E I 型ゼオライトの製造方法は $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 100 以下、更には 50 以下、また更には 25 以下の A E I 型ゼオライトの製造方法として適している。

【実施例】

【 0 0 8 5 】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、「比」は特に断らない限り、「モル比」である。

【 0 0 8 6 】

(結晶構造の同定)

一般的な X 線回折装置 (商品名 : M X P - 3 、マックサイエンス社製) を使用し、生成物の X R D 測定を行った。測定条件は以下のとおりである。

【 0 0 8 7 】

線源 : C u K 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
測定モード : ステップスキャン
スキャン条件 : 毎秒 0.04°
発散スリット : 1.00 deg
散乱スリット : 1.00 deg
受光スリット : 0.30 mm
計測時間 : 3.00 秒
測定範囲 : $2\theta = 3^\circ \sim 43^\circ$

得られた X R D パターンと、特許文献 1 の表 1 の X R D パターンとを比較することで、結晶構造の同定を行った。

【 0 0 8 8 】

(組成分析)

組成分析は蛍光 X 線装置 (商品名 : R I X 2 1 0 0 、リガク社製) を使用して行った。前処理として、生成物を 600 で 1 時間焼成した。得られた分析結果から、生成物の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比を求めた。

【 0 0 8 9 】

(S A R 変化率)

組成分析により得られた $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比から、以下の式により、S A R 変化率を求めた。

【 0 0 9 0 】

S A R 変化率 (%)

$$= \{ 1 - (\text{生成物の } \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 比}) / \text{原料組成物の } \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 比} \} \times 100$$

(収率)

以下の式より、A E I 型ゼオライトの収率を求めた。

【0091】

収率（重量％）＝（A E I 型ゼオライト中の Al_2O_3 及び SiO_2 の合計重量）
 ÷（原料組成物中の Al_2O_3 及び SiO_2 の合計重量）× 100 A
 Al_2O_3 及び SiO_2 との合計重量は、Al 含有量を測定し、これを Al_2O_3 換算して求めた重量、及び、Si 含有量を測定し、 SiO_2 換算して求めた重量の合計重量とした。

【0092】

（固形分回収率）

以下の式から、A E I 型ゼオライトの固形分回収率を求めた。

固形分回収率（％）
 ＝（A E I 型ゼオライト中の金属をそれぞれ酸化物換算した重量の合計）÷（原料組成物の水以外の成分の合計重量）× 100 10

【0093】

（シラノール量）

合成した A E I 型ゼオライトを 600 × 2 時間空气中で焼成した後に、 1H MAS NMR により、シラノール量の含有量を測定した。条件は以下の通りとした。測定に先立ち、試料を真空排気下にて 400 で 5 時間保持し脱水することで前処理とした。前処理後、室温まで冷却した試料を窒素雰囲気下で採取し秤量した。測定装置は一般的な NMR 装置（装置名：VXR - 300 S、Varian 製）を使用した。

【0094】

共鳴周波数 : 300.0 MHz
 パルス幅 : / 2
 測定待ち時間 : 10 秒
 積算回数 : 32 回
 回転周波数 : 4 kHz
 シフト基準 : TMS

20

得られた 1H MAS NMR スペクトルからシラノール基に帰属されるピーク（ 2.0 ± 0.5 ppm のピーク）を波形分離し、その面積強度を求めた。得られた面積強度から検量線法により試料中のシラノール量を求めた。

【0095】

（酸量）

30

合成した A E I 型ゼオライトを 600 × 2 時間空气中で焼成した後に、マイクロトラック・ベル株式会社製の BELCAT II を用い、アンモニア TPD（Temperature Programmed Desorption）法によって測定した。測定に先立ち、A E I 型ゼオライト 0.05 g を 500 、ヘリウム中で加熱処理して吸着成分を除去した後、100 で、ヘリウム 99 %、アンモニア 1 % の混合気体を流通させることでアンモニアを飽和吸着させた。次にヘリウムガスを流通させて系内に残存するアンモニアを除去した。アンモニアの除去後、以下の条件で処理した際に試料から脱離したアンモニア量を定量し、酸量を求めた。

雰囲気 : ヘリウム流通下（流通速度 30 mL / 分）
 昇温速度 : 10 / 分
 処理温度 : 100 ~ 700

40

【0096】

（平均結晶径）

電子顕微鏡（装置名：JSM - 6390 LV、日立分光社製）を用いて一次粒子の結晶径及び形状を観察した。一次粒子が立方晶形状の結晶である場合は結晶の 1 辺の長さを測定すること、及び、一次粒子が正方晶形状の結晶である場合は正方形の面の辺の長さを測定することで結晶径を求めた。平均結晶径は、30 個以上の一次粒子を無作為に抽出し、個々の結晶径の測定値の平均から求めた。

【0097】

（ゆるみ嵩密度）

50

粉末試料をふるいを通して自然落下させ、容器に充てんさせたときの嵩密度を測定し、ゆるみ嵩密度とした。測定には粉体物性測定装置（装置名：MULTI TESTER MT-1001、セイシン企業製）を用いた。

【0098】

実施例 1

SiO₂換算で9.84 gの粒状無定形ケイ酸、Al₂O₃換算で0.37 gの硫酸アルミニウム、23.08 gの21重量%DEDMP OH、3.35 gの水酸化ナトリウム、及び20.12 gの純水を混合し、以下の組成からなる原料組成物を得た。

【0099】

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 4.5 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.56 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 12.8 \\ \text{DEDMP OH} / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.72 \end{aligned}$$

10

原料組成物の(Si-Al)_{cry} / (Si-Al)_{total}は0重量%であった。

【0100】

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉した。当該オートクレーブを回転させながら、135℃で120時間加熱して原料組成物を結晶化させた。

【0101】

得られた生成物を濾過、洗浄し、大気中110℃で一晩乾燥させた。得られた生成物はAEI型ゼオライトであり、SiO₂ / Al₂O₃比が1.9のSSZ-39であった。収率は45重量%、固形分収率は27%及びSAR変化率は58%であった。結果を表1に示す。

20

【0102】

実施例 2

原料組成物の組成を以下の組成としたこと、及び、結晶化の温度を150℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で生成物を得た。

【0103】

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 3.3 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.56 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 19.8 \\ \text{DEDMP OH} / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.72 \end{aligned}$$

30

原料組成物の(Si-Al)_{cry} / (Si-Al)_{total}は0重量%であった。

【0104】

得られた生成物はAEI型ゼオライトであり、SiO₂ / Al₂O₃比が1.5のSSZ-39であった。収率は47重量%、固形分収率は29%及び、SAR変化率は55%であった。結果を表1に示す。

【0105】

本実施例のAEI型ゼオライトの平均結晶径は1.5 μmであった。

40

【0106】

実施例 3

SiO₂換算で11.82 gの粒状無定形ケイ酸、Al₂O₃換算で0.79 gの硫酸アルミニウム、0.57 gのAEI型ゼオライト(SiO₂ / Al₂O₃比=1.6、平均粒径3.1 μm)、11.72 gの53重量%DMDMP OH、1.56 gの水酸化ナトリウム、1.10 gの水酸化カリウム、及び30.00 gの純水を混合し、以下の組成を有する原料組成物を得た。

【0107】

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 2.5 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \end{aligned}$$

50

$$\begin{aligned}K / SiO_2 &= 0.10 \\(Na + K) / SiO_2 &= 0.30 \\K / Na &= 0.50 \\H_2O / SiO_2 &= 9.8 \\DMDMPOH / SiO_2 &= 0.20 \\OH^- / SiO_2 &= 0.50\end{aligned}$$

原料組成物の $(Si - Al)_{cry} / (Si - Al)_{Total}$ は 4.40 重量%であった。

【0108】

当該原料組成物を使用したこと、及び、結晶化を 180 で 48 時間行ったこと以外は実施例 1 と同様な方法で生成物を得た。

10

【0109】

得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 SiO_2 / Al_2O_3 比が 12 の SSZ-39 であった。収率は 53 重量%、固形分収率は 31 % 及び、SAR 変化率は 52 % であった。結果を表 1 に示す。

【0110】

実施例 4

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例 3 と同様な方法で生成物を得た。

【0111】

20

$$\begin{aligned}SiO_2 / Al_2O_3 &= 2.5 \\Na / SiO_2 &= 0.20 \\K / SiO_2 &= 0.07 \\(Na + K) / SiO_2 &= 0.27 \\K / Na &= 0.35 \\H_2O / SiO_2 &= 9.8 \\DMDMPOH / SiO_2 &= 0.20 \\OH^- / SiO_2 &= 0.47\end{aligned}$$

原料組成物の $(Si - Al)_{cry} / (Si - Al)_{Total}$ は 4.49 重量%であった。

30

【0112】

得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 SiO_2 / Al_2O_3 比が 13 の SSZ-39 であった。収率は 57 重量%、固形分収率は 34 % 及び、SAR 変化率は 48 % であった。結果を表 1 に示す。

【0113】

実施例 5

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例 3 と同様な方法で生成物を得た。

【0114】

40

$$\begin{aligned}SiO_2 / Al_2O_3 &= 2.5 \\Na / SiO_2 &= 0.20 \\K / SiO_2 &= 0.05 \\(Na + K) / SiO_2 &= 0.25 \\K / Na &= 0.25 \\H_2O / SiO_2 &= 9.8 \\DMDMPOH / SiO_2 &= 0.20 \\OH^- / SiO_2 &= 0.45\end{aligned}$$

原料組成物の $(Si - Al)_{cry} / (Si - Al)_{Total}$ は 4.40 重量%であった。

【0115】

50

得られた生成物はA E I型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が1.4のSSZ-39であった。収率は59重量%、固形分収率は37%及び、SAR変化率は44%であった。結果を表1に示す。

【0116】

実施例6

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例3と同様な方法で生成物を得た。

【0117】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 2.5 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.18 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.07 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.25 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.39 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 9.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.45\end{aligned}$$

10

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{total}}$ は4.40重量%であった。

【0118】

得られた生成物はA E I型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が1.4のSSZ-39であった。収率は59重量%、固形分収率は37%及び、SAR変化率は44%であった。結果を表1に示す。

20

【0119】

実施例7

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例3と同様な方法で生成物を得た。

【0120】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 2.5 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.24 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.03 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.27 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.13 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 9.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.47\end{aligned}$$

30

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{total}}$ は4.40重量%であった。

【0121】

得られた生成物はA E I型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が1.4のSSZ-39であった。収率は58重量%、固形分収率は36%及び、SAR変化率は44%であった。結果を表1に示す。

40

【0122】

実施例8

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例3と同様な方法で生成物を得た。

【0123】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 3.1 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.22 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.05 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.27\end{aligned}$$

50

$$\begin{aligned} \text{K} / \text{Na} &= 0.23 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 9.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.47 \end{aligned}$$

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{Total}}$ は 4.40 重量%であった。

【0124】

得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 17 の S S Z - 39 であった。収率は 56 重量%、固形分収率は 35 % 及び、S A R 変化率は 45 % であった。結果を表 1 に示す。

10

【0125】

実施例 9

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例 3 と同様な方法で生成物を得た。

【0126】

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 36 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.24 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.09 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.33 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.38 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 9.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.49 \end{aligned}$$

20

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{Total}}$ は 4.40 重量%であった。

【0127】

得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 17 の S S Z - 39 であった。収率は 49 重量%、固形分収率は 32 % 及び、S A R 変化率は 53 % であった。結果を表 1 に示す。

【0128】

30

実施例 10

原料組成物として以下の組成の原料組成物を使用したこと以外は実施例 3 と同様な方法で生成物を得た。

【0129】

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 43 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.09 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.29 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.45 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 9.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.49 \end{aligned}$$

40

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{Total}}$ は 4.40 重量%であった。

【0130】

得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 18 の S S Z - 39 であった。収率は 43 重量%、固形分収率は 26 % 及び、S A R 変化率は 58 % であった。結果を表 1 に示す。

【0131】

実施例 11

50

12.88 g の非晶質アルミノシリケート ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 27)、0.57 g の AEI 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 16、平均粒径 3.1 μm)、6.42 g の DMDMPOH、0.94 g の水酸化ナトリウム、0.45 g の水酸化カリウム、及び 36.48 g の純水を混合し、以下の組成を有する原料組成物を得た。

【0132】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 27 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.13 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.03 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.23 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 9.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.36\end{aligned}$$

10

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{Total}}$ は 4.31 重量%であった。

【0133】

当該原料組成物を使用したこと、及び、結晶化を 170 で 168 時間行ったこと以外は参考例 1 - 1 と同様な方法で生成物を得た。

【0134】

得られた生成物は AEI 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 18 の SSZ - 39 であった。収率は 69 重量%、固形分収率は 42 % 及び、SAR 変化率は 33 % であった。結果を表 1 に示す。

20

【0135】

実施例 12

7.84 g の非晶質アルミノシリケート ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 33)、16.92 g の 21 重量% DEDMPOH、2.36 g の水酸化ナトリウム、及び 29.88 g の純水を混合し、以下の組成からなる原料組成物を得た。

【0136】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 33 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.56 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 20 \\ \text{DEDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.72\end{aligned}$$

30

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{Total}}$ は 0 重量%であった。

【0137】

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉した。当該オートクレーブを回転させながら、150 で 72 時間加熱して原料組成物を結晶化させた。

【0138】

得られた生成物を濾過、洗浄し、大気中 110 で一晩乾燥させた。得られた生成物は AEI 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 15 の SSZ - 39 であった。収率は 49 重量%、固形分回収率は 29 % 及び、SAR 変化率は 54 % であった。結果を表 1 に示す。

40

【0139】

本実施例の AEI 型ゼオライトの平均結晶径は 0.85 μm であった。

【0140】

実施例 13

12.47 g の非晶質アルミノシリケート ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 39)、0.73 g の AEI 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 18、平均粒径 3.1 μm)、11.82 g の 53 重量% DMDMPOH、1.88 g の水酸化ナトリウム、0.56 g の水酸化カリウム、及び 30.27 g の純水を混合し、以下の組成を有する原料組成物を得た。

50

【0141】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 3.7 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.24 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.05 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.29 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.21 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 1.0 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.49\end{aligned}$$

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{total}}$ は 4.40 重量%であった。

10

【0142】

当該原料組成物を使用したこと、及び、結晶化を 170 で 36 時間行ったこと以外は実施例 1 と同様な方法で生成物を得た。

【0143】

得られた生成物は AEI 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 1.9 の SSZ-39 であった。なお、ICP 法による $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 1.9 であった。収率は 53 重量%、固形分回収率は 31% 及び、SAR 変化率は 50% であった。結果を表 1 に示す。

【0144】

本実施例の AEI 型ゼオライトのシラノール量は $\text{SiOH} / \text{Si} = 0.1 \times 10^{-2}$ であった。

20

【0145】

本実施例の酸量は 1.72 mmol / g であった。

【0146】

実施例 14

12.38 g の非晶質アルミノシリケート ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 4.1)、0.73 g の AEI 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 1.8、平均粒径 3.1 μm)、11.77 g の 53 重量% DMDMPOH、1.73 g の水酸化ナトリウム、1.00 g の水酸化カリウム、及び 30.13 g の純水を混合し、以下の組成を有する原料組成物を得た。

【0147】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 3.9 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.22 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.09 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.31 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.41 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 1.0 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.51\end{aligned}$$

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{total}}$ は 4.40 重量%であった。

30

40

【0148】

当該原料組成物を使用したこと、及び、結晶化を 170 で 24 時間行ったこと以外は実施例 1 と同様な方法で生成物を得た。

【0149】

得られた生成物は AEI 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 1.8 の SSZ-39 であった。収率は 48 重量%、固形分回収率は 27% 及び、SAR 変化率は 55% であった。結果を表 1 に示す。

【0150】

実施例 15

12.62 g の非晶質アルミノシリケート ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 2.9)、0.74

50

gのA E I型ゼオライト($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 18、平均粒径3.1 μm)、11.80 gの53重量%DMDMPOH、1.58 gの水酸化ナトリウム、0.78 gの水酸化カリウム、及び30.22 gの純水を混合し、以下の組成を有する原料組成物を得た。

【0151】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 28 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.07 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.27 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.35 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 10 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.47\end{aligned}$$

10

原料組成物の($\text{Si} - \text{Al}$)_{cry} / ($\text{Si} - \text{Al}$)_{total}は4.40重量%であった。

【0152】

当該原料組成物を使用したこと、及び、結晶化を170 で48時間行ったこと以外は実施例1と同様な方法で生成物を得た。

【0153】

得られた生成物はA E I型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が15のSSZ-39であった。収率は57重量%、固形分回収率は35%及び、SAR変化率は46%であった。結果を表1に示す。

20

【0154】

本実施例のA E I型ゼオライトの平均結晶径は1.8 μm であった。

【0155】

実施例16 12.39 gの非晶質アルミノシリケート($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 41)、0.73 gのA E I型ゼオライト($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 18、平均粒径3.1 μm)、11.77 gの53重量%DMDMPOH、1.71 gの水酸化ナトリウム、1.00 gの水酸化カリウム、及び30.13 gの純水を混合し、以下の組成を有する原料組成物を得た。

【0156】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 39 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.22 \\ \text{K} / \text{SiO}_2 &= 0.09 \\ (\text{Na} + \text{K}) / \text{SiO}_2 &= 0.31 \\ \text{K} / \text{Na} &= 0.41 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 10 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.20 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.51\end{aligned}$$

30

原料組成物の($\text{Si} - \text{Al}$)_{cry} / ($\text{Si} - \text{Al}$)_{total}は4.40重量%であった。

40

【0157】

当該原料組成物を使用したこと、及び、結晶化を170 で36時間行ったこと以外は実施例1と同様な方法で生成物を得た。

【0158】

得られた生成物はA E I型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比(XRF)が17のSSZ-39であった。収率は47重量%、固形分回収率は27%及び、SAR変化率は55%であった。結果を表1に示す。

【0159】

本実施例のA E I型ゼオライトのゆるみ嵩密度は0.34 g / cm^3 であった。

【0160】

50

比較例 1

米国特許 5,958,370 号の実施例を参照し、Y 型構造を有する結晶性アルミノシリケートの構造転換による A E I 型ゼオライトの製造を行った。すなわち、 SiO_2 換算で 3.28 g のケイ酸ソーダ水溶液、0.82 g の Y 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 6)、8.69 g の 21 重量% D E D M P O H 水溶液、及び 36.28 g の純水を混合し、以下の組成からなる原料組成物を得た。

【0161】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 5.0 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.56 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 44.8 \\ \text{D E D M P O H} / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.72\end{aligned}$$

10

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{total}}$ は 11.50 重量%であった。

【0162】

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、当該オートクレーブを回転させながら、135℃で168時間加熱して生成物を得た。

【0163】

得られた生成物を濾過、洗浄し、大気中110℃で一晩乾燥させた。得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が19の S S Z - 39であった。収率は40重量%、固形分回収率は24%及び、S A R 変化率は62%であった。結果を表1に示す。

20

【0164】

比較例 2

SiO_2 換算で 6.47 g のケイ酸ソーダ水溶液、1.61 g の Y 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 6)、17.15 g の 21 重量% D E D M P O H、及び 16.13 g の純水を混合し、以下の組成からなる原料組成物を得た。

【0165】

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 5.0 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.56 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 19.8 \\ \text{D E D M P O H} / \text{SiO}_2 &= 0.16 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.72\end{aligned}$$

30

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{total}}$ は 11.50 重量%であった。

【0166】

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、当該オートクレーブを回転させながら、135℃で168時間加熱して生成物を得た。

【0167】

生成物を濾過、洗浄し、大気中110℃で一晩乾燥させた。得られた生成物は A E I 型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が16の S S Z - 39であった。また、収率は35wt%、固形分回収率は21%及び、S A R 変化率は68%であった。結果を表1に示す。

40

【0168】

本比較例の A E I 型ゼオライトの平均結晶径は 0.99 μm であった。

【0169】

比較例 3

SiO_2 換算で 2.75 g のケイ酸ソーダ水溶液、2.78 g の Y 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 2.9)、7.42 g の 34 重量% D M D M P O H、0.61 g の水酸化ナトリウム、及び 36.82 g の純水を混合し、以下の組成からなる原料組成物を得た。

50

【 0 1 7 0 】

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 60 \\ \text{Na} / \text{SiO}_2 &= 0.49 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 29.8 \\ \text{DMDMPOH} / \text{SiO}_2 &= 0.18 \\ \text{OH} / \text{SiO}_2 &= 0.67 \end{aligned}$$

原料組成物の $(\text{Si} - \text{Al})_{\text{cry}} / (\text{Si} - \text{Al})_{\text{Total}}$ は 42.69 重量%であった。

【 0 1 7 1 】

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、当該オートクレーブを回転させながら、145 で94時間加熱して生成物を得た。

10

【 0 1 7 2 】

生成物を濾過、洗浄し、大気中110 で一晩乾燥させた。得られた生成物はA E I型ゼオライトであり、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が18のSSZ-39であった。収率は32重量%、固形分回収率は19%及び、SAR変化率は70%であった。結果を表1に示す。

【 0 1 7 3 】

比較例 4

結晶化時間を75時間としたこと以外は実施例1と同様な方法で生成物を得た。得られた生成物はアモルファスのみであり、A E I型ゼオライトは得られなかった。結果を表1に示す。

20

【 0 1 7 4 】

30

40

50

【表 1】

	原料組成物		AEI 型ゼオライト の SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	SAR 変化率 (%)
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	(Si-Al) _{Crystal} ／(Si-Al) _{Total} (重量%)		
実施例 1	45	0	19	58
実施例 2	33	0	15	55
実施例 3	25	4.40	12	52
実施例 4	25	4.49	13	48
実施例 5	25	4.40	14	44
実施例 6	25	4.40	14	44
実施例 7	25	4.40	14	44
実施例 8	31	4.40	17	45
実施例 9	36	4.40	17	53
実施例 10	43	4.40	18	58
実施例 11	27	4.31	18	33
実施例 12	33	0	15	54
実施例 13	37	4.40	19	50
実施例 14	39	4.40	18	55
実施例 15	28	4.40	15	46
実施例 16	39	4.40	17	55
比較例 1	50	11.50	19	62
比較例 2	50	11.50	16	68
比較例 3	60	42.69	18	70
比較例 4	27	4.31		

【0175】

本発明の製造方法により、Y 型ゼオライトの構造転換によることなく、更には非晶質のアルミニウム化合物から AEI 型ゼオライトが製造できることが確認できた。さらに、微量の結晶性アルミノシリケートが含まれている場合であっても、非晶質のアルミニウム化合物から AEI 型ゼオライトが製造できることが確認できた。また、本発明の製造方法においては、原料組成物と AEI 型ゼオライトの SAR 変化率が 60 % 以下、更には 50 % 以下、また更には 45 % 以下であった。これより、比較例で示したような Y 型ゼオライトの構造転換による AEI 型ゼオライトの製造方法と比較して、原料として使用したシリカ源及びアルミナ源が効率よく使用されていることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0176】

本発明の製造方法は、工業的な AEI 型ゼオライトの製造方法として、特に SiO₂/Al₂O₃ 比が 100 以下、更には 50 以下の AEI 型ゼオライトの工業的な製造方法として利用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第104140350(CN, A)
特開2017-081809(JP, A)
特表平09-501646(JP, A)
特表2010-514662(JP, A)
特表2016-538217(JP, A)
特開2003-114067(JP, A)
今坂怜史, 高シリカ型ゼオライト膜の合成と分離プロセスへの応用, 関西大学審査学位論文, 2018年09月20日, URL: <http://kansai-u.repo.nii.ac.jp/records/13552>
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01B 39/00 - 39/54
B01J 29/00 - 29/90
B01J 20/18
CAplus/REGISTRY(STN)
Google Scholar