

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4355478号  
(P4355478)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 39/48 (2006.01)** CO1B 39/48  
**CO1B 37/02 (2006.01)** CO1B 37/02

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-250019 (P2002-250019)	(73) 特許権者	00004064
(22) 出願日	平成14年8月29日 (2002.8.29)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2004-83375 (P2004-83375A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成16年3月18日 (2004.3.18)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成17年6月3日 (2005.6.3)		弁理士 渡邊 一平
		(72) 発明者	中山 邦雄
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	谷島 健二
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	森 伸彦
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 DDR型ゼオライトの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、構造規定剤として1 - アダマンタンアミン及び原料ゾルとしてシリカゾルを含む原料溶液を加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させるDDR型ゼオライトの製造方法であって、

エチレンジアミンに溶解させた1 - アダマンタンアミンを含む、下記Bの組成を有する原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を添加して分散させた後、加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させることを特徴とするDDR型ゼオライトの製造方法。  
 B (全てモル比で示す) : 1 - アダマンタンアミン /  $SiO_2$  = 0.03 ~ 0.5、水 /  $SiO_2$  = 10 ~ 500、エチレンジアミン / 1 - アダマンタンアミン = 4 ~ 35、 $SiO_2$  /  $Al_2O_3$  = 50 ~ 1000、 $X_2O$  /  $Al_2O_3$  = 1 ~ 25 (但し、Xはアルカリ金属を示す)

【請求項2】

少なくとも、構造規定剤として1 - アダマンタンアミン及び原料ゾルとしてシリカゾルを含む原料溶液を加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させるDDR型ゼオライトの製造方法であって、

エチレンジアミンに溶解させた1 - アダマンタンアミンを含む、下記Bの組成を有する原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を付着せしめた支持体を浸漬させた後、加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させることを特徴とするDDR型ゼオライトの製造方法。

10

20

B (全てモル比で示す) : 1 - アダマンタンアミン /  $\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 0.5$ 、水 /  $\text{SiO}_2 = 10 \sim 500$ 、エチレンジアミン / 1 - アダマンタンアミン =  $4 \sim 35$ 、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 50 \sim 1000$ 、 $\text{X}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 25$  (但し、Xはアルカリ金属を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、簡便に、かつ、短時間でDDR型ゼオライトを形成させ得るDDR型ゼオライトの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゼオライトには、LTA、MFI、MOR、FER、FAU、DDRといった結晶構造が異なる数多くの種類(型)が存在する。DDR (Deca-Dodecasil 3R) 型ゼオライトは、主たる成分がシリカであって、細孔径  $4.4 \times 3.6$  オングストロームの酸素8員環からなる細孔を含む多面体によって形成されていることが知られている(例えば、非特許文献1参照)。

【0003】

DDR型ゼオライトは、その細孔径が小さいことから、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、メタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )のような比較的小さい分子を選択的に吸着することが可能であるため、これらの分子を選択的に分離し得るガス分離膜や吸着剤等としての用途が期待されている。しかしながら、DDR型ゼオライトの製造方法に関する報告は極めて少ない状況にある。

【0004】

DDR型ゼオライトの製造方法としては、DDR型ゼオライトの合成における構造規定剤(以下、「SDA」と記す)として1-アダマンタンアミンを用い、テトラメトキシシラン、エチレンジアミン、及び水を原料として、水熱合成により、アルミニウムを含まないオールシリカのDDR型ゼオライト粉末を製造するDDR型ゼオライトの製造方法が開示されている(例えば、非特許文献2、非特許文献3参照)。

【0005】

また、SDAとして1-アダマンタンアミンを用い、アルミニウム、アルカリ金属、及びシリカゾルを原料として、水熱合成により、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 =  $20 \sim 1000$  のDDR型ゼオライトであるSigma-1を製造するDDR型ゼオライトの製造方法が開示されている(例えば、特許文献1の実施例参照)。この特許文献1の実施例に記載の方法によって得られるDDR型ゼオライトは、イオン交換能を有するアルミニウムが導入されており、その細孔にカチオンを導入することが可能であるため、非特許文献2又は非特許文献3に記載の方法で得られるオールシリカのDDR型ゼオライトとは異なる吸着性能や触媒性能を有するものである。

【0006】

更に、SDAとしてメチルトロピニウムを用い、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、及びシリカゾルを原料として、水熱合成により、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 =  $50 \sim 1000$  のDDR型ゼオライトであるZSM-58を製造するDDR型ゼオライトの製造方法が開示されている(例えば、特許文献2参照)。

【0007】

【特許文献1】

英国特許GB-2193202-A

【特許文献2】

米国特許No.4,698,217

【非特許文献1】

W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Atlas of zeolite structure types, Elsevier(1996)

10

20

30

40

50

## 【非特許文献2】

H. Gies, Z. Kristallogr., 175(1986)93

## 【非特許文献3】

M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, Studies in Surface Science and Catalysis vol.84, Ed. by J. Weitkamp et al., Elsevier (1994)1159-1166

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非特許文献2に記載の方法においては、オートクレーブ中、170 で加熱処理する水熱合成を、4～12週間もの長期間に渡って実施しなければならないという問題があった。また、非特許文献3に記載の方法は、オートクレーブ中、160 で加熱処理する水熱合成を、25日間もの長期間に渡って実施しなければならないという問題があることに加え、原料溶液を常時攪拌する必要があるという点において、簡便な製造方法とも言えなかった。

10

## 【0009】

また、特許文献1の実施例に記載の方法も、水熱合成に5～6日間もの長期間を要するとともに、原料溶液を常時攪拌する必要がある、非特許文献3に記載の方法と同様の問題があった。

## 【0010】

特許文献2に記載の方法は、水熱合成に要する時間が24時間という短時間であり、水熱合成の際の原料溶液の攪拌も必要としないという点において、非特許文献2、非特許文献3、又は特許文献1の実施例に記載の方法より優れているものの、SDAとして用いているメチルトロピニウムが1-アダマンタンアミンと比較して入手が困難であり、やはり簡便な製造方法とは言えなかった。

20

## 【0011】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、簡便に、かつ、短時間でDDR型ゼオライトを形成し得るDDR型ゼオライトの製造方法を提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するために、DDR型ゼオライトの製造方法について種々検討した結果、エチレンジアミンに溶解させた1-アダマンタンアミンを含む、所定の組成を有する原料溶液に、種結晶としてDDR型ゼオライト粉末を添加して分散させた後（或いは、種結晶であるDDR型ゼオライト粉末を付着せしめた支持体を浸漬させた後）、加熱処理することによって、上記の目的を達成出来ることを見出した。即ち、本発明によれば、以下の製造方法が提供される。

30

## 【0014】

(1) 少なくとも、構造規定剤として1-アダマンタンアミン及び原料ゾルとしてシリカゾルを含む原料溶液を加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させるDDR型ゼオライトの製造方法であって、エチレンジアミンに溶解させた1-アダマンタンアミンを含む、下記Bの組成を有する原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を添加して分散させた後、加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させることを特徴とするDDR型ゼオライトの製造方法。

40

B(全てモル比で示す): 1-アダマンタンアミン/SiO<sub>2</sub> = 0.03～0.5、水/SiO<sub>2</sub> = 10～500、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン = 4～35、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50～1000、X<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1～25(但し、Xはアルカリ金属を示す)

## 【0016】

(2) 少なくとも、構造規定剤として1-アダマンタンアミン及び原料ゾルとしてシリカゾルを含む原料溶液を加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させるDDR型ゼオライトの製造方法であって、エチレンジアミンに溶解させた1-アダマンタ

50

ンアミンを含む、下記Bの組成を有する原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を付着せしめた支持体を浸漬させた後、加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させることを特徴とするDDR型ゼオライトの製造方法。

B(全てモル比で示す): 1-アダマンタンアミン/SiO<sub>2</sub> = 0.03 ~ 0.5、水/SiO<sub>2</sub> = 10 ~ 500、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン = 4 ~ 35、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50 ~ 1000、X<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 ~ 25(但し、Xはアルカリ金属を示す)

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のDDR型ゼオライトの製造方法は、エチレンジアミンに溶解させた1-アダマンタンアミンを含む、所定の組成を有する原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を添加して分散させた後(或いは、DDR型ゼオライト粉末を付着せしめた支持体を浸漬させた後)、加熱処理するものであり、以下のような特徴を有している。

【0018】

1 本発明の製造方法は、原料溶液に含ませるSDAとして、入手容易な1-アダマンタンアミンを用いたので、簡便な製造方法であるという特徴がある。これに対し、特許文献2に記載の方法は、SDAとしてメチルトロピニウムを用いているので、1-アダマンタンアミンと比較して入手が困難であり、簡便な製造方法とは言えない。

【0019】

2 本発明の製造方法は、原料溶液に含ませる1-アダマンタンアミンをエチレンジアミンに溶解させることとしたので、原料溶液を常時攪拌する必要がなく、簡便な製造方法であるという特徴がある。本発明の方法は、水を溶媒とした水熱合成を基礎とするが、水に対して難溶性の1-アダマンタンアミンをSDAとして用いた場合でも、1-アダマンタンアミンが水に析出することがなく、原料溶液が均一な状態に保持される。従って、原料溶液を常時攪拌する必要がなく、簡便な製造方法であると言える。

【0020】

これに対し、特許文献1の実施例に記載の方法は、エチレンジアミンを原料溶液に加えていないために、1-アダマンタンアミンが析出し易い。そのため、原料溶液を均一な状態に保持することが困難である。即ち、原料溶液を常時攪拌する必要があり、簡便な製造方法とは言えない。

【0021】

なお、非特許文献3に記載の方法においては、原料溶液を常時攪拌しないと、得られる結晶がDDRとDOH(Dodecacycl 1H)との混晶となってしまうことが報告されている。本発明の製造方法によれば、原料溶液を常時攪拌をしなくとも、DOHは形成されず、DDRの単相結晶を形成させることができる。

【0022】

3 本発明の製造方法は、原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末(これが種結晶となる)を添加して分散させる(或いは、DDR型ゼオライト粉末(これが種結晶となる)を付着せしめた支持体を浸漬させる)こととしたので、DDR型ゼオライトの結晶化が促進され、24時間という極めて短時間でDDR型ゼオライトを形成させることができる。これに対し、非特許文献2、非特許文献3、又は特許文献1の実施例に記載の方法は種結晶を用いていないので、DDR型ゼオライトの結晶化が遅く、水熱合成を5日~12週間といった長期間に渡って実施しなければならない。

【0023】

以下、本発明のDDR型ゼオライトの製造方法の実施の形態を具体的に説明する。

【0024】

[1] 原料溶液の調製

まず、本発明の製造方法においては、エチレンジアミンに溶解させた1-アダマンタンアミンを含む、所定の組成を有する原料溶液を調製する。

【0025】

10

20

30

40

50

1 - アダマンタンアミンは、DDR型ゼオライトの合成におけるSDA（構造規定剤）、即ち、DDR型ゼオライトの結晶構造を形成させるための鑄型となる物質であるため、DDR型ゼオライトの原料である $\text{SiO}_2$ とのモル比が重要である。1 - アダマンタンアミン/ $\text{SiO}_2$ モル比は0.03~0.5の範囲内であることが必要であり、0.0625~0.375の範囲内であることが好ましく、0.125~0.25の範囲内であることが更に好ましい。1 - アダマンタンアミン/ $\text{SiO}_2$ モル比がこの範囲未満であると、SDAの1 - アダマンタンアミンが不足してDDR型ゼオライトを形成することが困難である。一方、この範囲を超えると高価な1 - アダマンタンアミンを必要以上に添加することになり、製造コストの面から好ましくない。

【0026】

1 - アダマンタンアミンは、水熱合成の溶媒である水に対して難溶性であるため、エチレンジアミンに溶解させた後、原料溶液の調製に供する。1 - アダマンタンアミンをエチレンジアミンに完全に溶解させ、均一な状態の原料溶液を調製することにより、均一な結晶サイズを有するDDR型ゼオライトを形成させることが可能となる。エチレンジアミン/1 - アダマンタンアミンモル比は4~35の範囲内であることが必要であり、8~24の範囲内であることが好ましく、10~16の範囲内であることが更に好ましい。エチレンジアミン/1 - アダマンタンアミンモル比がこの範囲未満であると、1 - アダマンタンアミンを完全に溶解させるための量としては不充分である一方、この範囲を超えると、エチレンジアミンを必要以上に使用することになり、製造コストの面から好ましくない。

【0027】

本発明の製造方法においては、原料ゾルとしてシリカゾルを用いる。シリカゾルは市販のシリカゾルを好適に用いることができるが、微粉末状シリカを水に溶解し、或いは、アルコキシドを加水分解することにより調製することもできる。

【0028】

溶媒である水と原料ゾルであるシリカゾル（固形分）とのモル比（水/ $\text{SiO}_2$ モル比）は10~500の範囲内であることが必要であり、14~250の範囲内であることが好ましく、14~112の範囲内であることが更に好ましい。水/ $\text{SiO}_2$ モル比がこの範囲未満であると、原料溶液の $\text{SiO}_2$ 濃度が高すぎるために、結晶化しない未反応の $\text{SiO}_2$ が多量に残存する点において好ましくない一方、この範囲を超えると、原料溶液の $\text{SiO}_2$ 濃度が低すぎるためにDDR型ゼオライトを形成することができなくなる点において好ましくない。

【0029】

本発明の製造方法は、その骨格にアルミニウムと金属カチオンを含むDDR型ゼオライト（以下、「ローシリカ型のDDR型ゼオライト」と記す）を製造するものである。このローシリカ型のDDR型ゼオライトは、細孔にカチオンを有するために、吸着性能や触媒性能がオールシリカ型のDDR型ゼオライトとは異なる。ローシリカ型のDDR型ゼオライトを製造する場合には、溶媒である水と原料ゾルであるシリカゾルの他、アルミニウム源、カチオン源を添加して原料溶液を調製する。

【0030】

アルミニウム源としては、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、金属アルミニウム等を用いることができる。アルミニウムを酸化物として換算した場合における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は50~1000の範囲内であることが必要であり、70~300の範囲内であることが好ましく、90~200の範囲内であることが更に好ましい。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がこの範囲未満であると、DDR型ゼオライト以外のアモルファス $\text{SiO}_2$ の比率が多くなってしまふ点において好ましくない。一方、この範囲を超えると、DDR型ゼオライトは製造することができるものの、アルミニウム及びカチオン量が著しく少なくなること起因して、ローシリカ型のDDR型ゼオライトとしての特性を発揮することができず、オールシリカ型のゼオライトと何ら違いがなくなってしまう点において好ましくない。

【0031】

カチオンとしては、アルカリ金属、即ち、K、Na、Li、Rb、Csの何れかのカチオンが挙げられ、カチオン源としては、Naの例で説明すると、水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を挙げるができる。アルカリ金属を酸化物として換算した場合における $X_2O / Al_2O_3$ モル比は1～25の範囲内であることが必要であり、3～20の範囲内であることが好ましく、6～15の範囲内であることが更に好ましい。 $X_2O / Al_2O_3$ モル比がこの範囲未満であると、目的とする $SiO_2 / Al_2O_3$ モル比のDDR型ゼオライトが得難くなる点において好ましくない一方、この範囲を超えると、生成物にアモルファス $SiO_2$ が混入してしまう点において好ましくない。

#### 【0032】

以上に原料溶液の調製について説明したが、特に好ましい態様としては、1-アダマンタンアミンをエチレンジアミンに溶解した溶液、溶媒である水、原料ゾルであるシリカゾル、更に、アルミニウム源である硫酸アルミニウム、及びカチオン源である水酸化ナトリウムを所定の比率で混合し、溶解することにより、原料溶液を調製する方法が挙げられる。

10

#### 【0033】

##### [2] 種結晶の添加

次に、上記のように調製した原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末（これが種結晶となる）を添加して分散させる。原料溶液にDDR型ゼオライト粉末を分散させる方法としては、一般的な攪拌方法を採用すればよいが、超音波処理等の方法を採用してもよい。

#### 【0034】

種結晶の添加は、DDR型ゼオライト粉末を付着せしめた支持体を、上記のように調製した原料溶液に浸漬させることにより行ってもよい。支持体は、無孔質のものでも、多孔質のものでも使用することができる。支持体としては、アルミナ、ジルコニア、ムライト等をはじめとするセラミック、或いはガラス、ゼオライト、粘土、金属、炭素、有機高分子（例えば、フッ素樹脂）等の材質からなる無孔質、或いは多孔質の材料を好適に用いることができる。DDR型ゼオライト粉末を支持体に付着させる方法としては、例えば、DDR型ゼオライト粉末を水に分散させ、適当な濃度に調製した分散液を適当量、支持体の表面に塗布すればよい。塗布方法としては、滴下法、ディップ法、スピンコート法、印刷法等を目的に応じて選択することができる。

20

#### 【0035】

##### [3] 加熱処理

上記のように原料溶液に種結晶を添加した後、加熱処理することによって、DDR型ゼオライトを形成させる（水熱合成）。

30

#### 【0036】

加熱処理の温度は、130～200の範囲内とすることが好ましく、140～200の範囲内とすることが更に好ましく、150～180の範囲内とすることが特に好ましい。加熱処理の温度がこの範囲未満であると、DDR型ゼオライトを形成することができない点において好ましくない一方、この範囲を超えると、相転移により、目的物ではないDOH型ゼオライトが形成されてしまう点において好ましくない。

#### 【0037】

本発明の製造方法における加熱処理の時間は、1～5日間という極めて短時間で足りる。本発明の製造方法においては、DDR型ゼオライト粉末（これが種結晶となる）を添加しているため、DDR型ゼオライトの結晶化が促進される。

40

#### 【0038】

本発明の製造方法においては、加熱処理に際し、原料溶液を常時攪拌する必要はない。原料溶液に含ませる1-アダマンタンアミンをエチレンジアミンに溶解させたため、原料溶液が均一な状態に保持されていることによる。なお、従来の方法では、原料溶液を常時攪拌しないと、DDRとDOHとの混晶が形成されてしまう場合があるが、本発明の製造方法によれば、原料溶液を常時攪拌をしなくとも、DOHは形成されず、DDRの単相結晶を形成させることができる。

50

## 【0039】

本発明の製造方法では、薄膜状、或いは粉末状のDDR型ゼオライトが得られる。薄膜状のDDR型ゼオライトを得たい場合には、例えば、既述の種結晶を付着せしめた支持体を原料溶液に浸漬させる方法のように、加熱処理を行う容器（例えば、耐圧容器等）の中に、適当な支持体（例えば、石英板や触媒粒子等）を投入しておくことにより、支持体表面に薄膜状に形成されたDDR型ゼオライトを得ることができる。支持体がフッ素樹脂等からなり、形成された薄膜状のDDR型ゼオライトを支持体表面から剥離することができる場合には、その薄膜を粉砕することによって、粉末状のDDR型ゼオライトを得ることができる。なお、原料溶液の組成を調整することによって、薄膜状のDDR型ゼオライトを得られる場合もある。

10

## 【0040】

## 【実施例】

## （種結晶の調製）

実施例に先立って、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を調製した。具体的には、非特許文献3に記載のDDR型ゼオライトの製造方法に従って、DDR型ゼオライト粉末を製造し、これを5 $\mu$ m以下の微粉末に粉砕することにより、種結晶を調製した。

## 【0041】

## （参考例1）

参考例1では、オールシリカ型の薄膜状DDR型ゼオライトの製造例を示す。

## 【0042】

フッ素樹脂製の100ml広口瓶において、2.04gのエチレンジアミン（和光純薬工業社製）と、0.64gの1-アダマンタンアミン（片山化学工業社製）とを混合し、1-アダマンタンアミンを完溶させ、1-アダマンタンアミンのエチレンジアミン溶液を調製した。別途、ビーカーにおいて、80.74gの水、6.79gのシリカゾル（商品名：スノーテックスS、日産化学社製、固形分濃度30質量%）を軽く攪拌して混合し、この混合液を前記広口瓶中の1-アダマンタンアミンのエチレンジアミン溶液に添加して強く振り混ぜ、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミン/SiO<sub>2</sub>モル比は0.125、水/SiO<sub>2</sub>モル比は140、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミンモル比は8であった。

20

## 【0043】

前記原料溶液の入った前記広口瓶を振盪機にセットし、500rpmで更に1時間振り混ぜた。次いで、これに既述の種結晶を0.1mg添加し、65 $^{\circ}$ に保持しながら5分間に渡って超音波処理することにより分散させた。その後、種結晶を分散させた原料溶液を、内容積100mlのフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に移し、160 $^{\circ}$ で2日間、加熱処理（水熱合成）を行った。

30

## 【0044】

加熱処理後、フッ素樹脂製内筒底面に薄膜状固体が形成されていた。この薄膜状固体をフッ素樹脂製内筒底面から剥離し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で0.1/minの速度で800 $^{\circ}$ まで昇温して4時間保持後、1/minの速度で室温まで冷却した。

40

## 【0045】

次に、得られた薄膜状固体を粉砕し、その結晶相をX線回折で調べることにより結晶相の評価を行った。その結果、DDR型ゼオライトの回折ピークのみが明瞭に検出され、 $2\theta = 20 \sim 30^{\circ}$ （CuK $\alpha$ ）の領域にかけてハローは認められなかった。即ち、DDR型ゼオライトの完全結晶が得られた。また、薄膜状固体を電子顕微鏡で観察したところ、DDR型ゼオライト結晶の集合体であることを確認できた。DDR型ゼオライトの収率は、原料シリカゾルに対して、約90%であった。

## 【0046】

なお、X線回折における「DDR型ゼオライトの回折ピーク」とは、International Center for Diffraction Data (ICDD)、「Powder Diffraction File」に示されるDeca-d

50

odecasil 3Rに対応するNo.38-651、又は41-571に記載される回折ピークである。また、ゼオライトの結晶相は、X線回折において、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$  (CuK $\alpha$ )の領域にかけて、非晶質シリカを示すブロードなハローのみで明確なピークを確認できない場合を非晶質、僅かでもDDR型ゼオライトのピークが認められた場合を結晶化途上、また、DDR型ゼオライトを示すピークが明瞭に認められ、ハローがない場合を完全結晶とした。

## 【0047】

(比較例1)

既述の種結晶を添加しないことを除いては、参考例1と同様の操作を行い、DDR型ゼオライトの形成を試みた。しかし、加熱処理後の耐圧容器には生成物は全く認められなかった。即ち、DDR型ゼオライトは形成されなかった。これは、加熱時間が2日と短いためと考えられる。

10

## 【0048】

(参考例2)

参考例2では、オールシリカ型の粉末状DDR型ゼオライトの製造例を示す。

## 【0049】

フッ素樹脂製の100ml広口瓶において、10.19gのエチレンジアミン(和光純薬工業社製)と、1.60gの1-アダマンタンアミン(片山化学工業社製)とを混合し、1-アダマンタンアミンを完溶させ、1-アダマンタンアミンのエチレンジアミン溶液を調製した。別途、ビーカーにおいて、61.74gの水、33.95gのシリカゾル(商品名:スノーテックスS、日産化学社製、固形分濃度30質量%)を軽く攪拌して混合し、この混合液を前記広口瓶中の1-アダマンタンアミンのエチレンジアミン溶液に添加して強く振り混ぜ、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミン/SiO<sub>2</sub>モル比は0.0625、水/SiO<sub>2</sub>モル比は28、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミンモル比は16であった。

20

## 【0050】

前記原料溶液の入った前記広口瓶を振盪機にセットし、500rpmで更に1時間振り混ぜた。次いで、これに既述の種結晶を0.1mg添加し、65℃に保持しながら5分間に渡って超音波処理することにより分散させた。その後、種結晶を分散させた原料溶液を、内容積100mlのフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に移し、150℃で3日間、加熱処理(水熱合成)を行った。

30

## 【0051】

加熱処理後、フッ素樹脂製内筒底部に白色粉末が形成されていた。この粉末をフッ素樹脂製内筒から回収し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で0.1/minの速度で800℃まで昇温して4時間保持後、1/minの速度で室温まで冷却した。

## 【0052】

次に、得られた白色粉末の結晶相をX線回折で調べることにより結晶相の評価を行った。その結果、DDR型ゼオライトの回折ピークのみが明瞭に検出され、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$  (CuK $\alpha$ )の領域にかけてハローは認められなかった。即ち、DDR型ゼオライトの完全結晶が得られた。また、白色粉末を電子顕微鏡で観察したところ、DDR型ゼオライトであることを確認できた。DDR型ゼオライトの収率は、原料シリカゾルに対して、約90%であった。

40

## 【0053】

(比較例2)

既述の種結晶を添加しないことを除いては、参考例2と同様の操作を行い、DDR型ゼオライトの形成を試みた。しかし、加熱処理後の耐圧容器には生成物は全く認められなかった。即ち、DDR型ゼオライトは形成されなかった。

## 【0054】

(実施例1)

実施例1では、ローシリカ型の薄膜状DDR型ゼオライトの製造例を示す。

## 【0055】

50

フッ素樹脂製の100ml広口瓶において、1.18gのエチレンジアミン（和光純薬工業社製）と、0.373gの1-アダマンタンアミン（片山化学工業社製）とを混合し、1-アダマンタンアミンを完溶させ、1-アダマンタンアミンのエチレンジアミン溶液を調製した。別途、ピーカーにおいて、65.81gの水、4.00gのシリカゾル（商品名：スノーテックスS、日産化学社製、固形分濃度30質量%）、0.067gの硫酸アルミニウム、及び0.99gの4規定の水酸化ナトリウム水溶液を軽く攪拌して混合し、この混合液を前記広口瓶中の1-アダマンタンアミンのエチレンジアミン溶液に添加して強く振り混ぜ、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミン/SiO<sub>2</sub>モル比は0.125、水/SiO<sub>2</sub>モル比は196、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミンモル比は8、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は100、Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は10であった。

10

**【0056】**

前記原料溶液の入った前記広口瓶を振盪機にセットし、500rpmで更に1時間振り混ぜた。次いで、これに既述の種結晶を0.1mg添加した。その後、種結晶を分散させた原料溶液を、内容積100mlのフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に移し、150で5日間、加熱処理（水熱合成）を行った。

**【0057】**

加熱処理後、フッ素樹脂製内筒底部に、薄膜状固体が形成されていた。この薄膜状固体をフッ素樹脂製内筒から回収し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で0.1/minの速度で800まで昇温して4時間保持後、1/minの速度で室温まで冷却した。

20

**【0058】**

次に、得られた薄膜状固体の結晶相をX線回折で調べることにより結晶相の評価を行った。その結果、DDR型ゼオライトの回折ピークのみが明瞭に検出され、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ （CuK $\alpha$ ）の領域にかけてハローは認められなかった。即ち、DDR型ゼオライトの完全結晶が得られた。また、薄膜状固体を電子顕微鏡で観察したところ、DDR型ゼオライトであることを確認できた。DDR型ゼオライトの収率は、原料シリカゾルに対して、約95%であった。

**【0059】****（比較例3）**

既述の種結晶を添加しないことを除いては、実施例1と同様の操作を行い、DDR型ゼオライトの形成を試みた。しかし、加熱処理後の耐圧容器には生成物は全く認められなかった。即ち、DDR型ゼオライトは形成されなかった。

30

**【0060】****【発明の効果】**

以上説明したように、本発明のDDR型ゼオライトの製造方法は、エチレンジアミンに溶解させた1-アダマンタンアミンを含む、所定の組成を有する原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を添加して分散させた後（或いは、DDR型ゼオライト粉末を付着せしめた支持体を浸漬させた後）、加熱処理することとしたので、簡便に、かつ、短時間でDDR型ゼオライトを形成することが可能となる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 富田 俊弘  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2003-159518(JP,A)  
特開昭63-040718(JP,A)  
特開昭62-027321(JP,A)  
特開2004-105942(JP,A)  
特開2004-066188(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 33/20-39/54