(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月28日(28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/222028 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 39/48 (2006.01)　*B01J 20/28* (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)　*B01J 20/30* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)　*B01J 20/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/023095

(22) 国際出願日：　2017年6月22日(22.06.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-124726　2016年6月23日(23.06.2016)　JP
特願 2016-191106　2016年9月29日(29.09.2016)　JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 前田 早弥 (**MAEDA, Saya**); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 中村 光武 (**NAKAMURA, Akitake**); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 赤荻 隆之 (**AKAOGI, Takayuki**); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

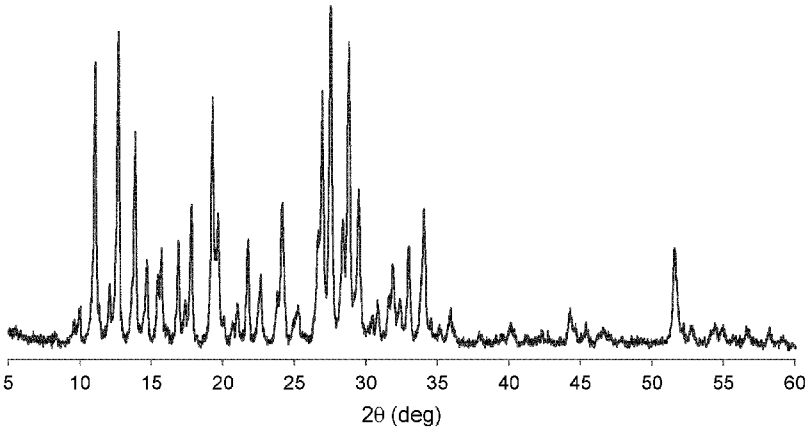
(74) 代理人: 稲葉 良幸，外 (**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** MWF-TYPE ZEOLITE

(54) 発明の名称： ＭＷＦ型ゼオライト



(57) **Abstract:** This MWF-type zeolite satisfies 0.63 ≤ B/A ≤ 0.80, where A and B are the peak heights at 2θ = 11.1 and 13.8°, respectively, among the peaks obtained by X-ray diffraction.

(57) 要約：Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝１１．１及び１３．８°付近のピーク高さをそれぞれＡ及びＢとしたとき、０．６３≦Ｂ／Ａ≦０．８０を満たす、ＭＷＦ型ゼオライト。

WO 2017/222028 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ＭＷＦ型ゼオライト

技術分野

[0001] 本発明は、ＭＷＦ型ゼオライト、ＭＷＦ型ゼオライトの製造方法、気体の分離方法、およびＭＷＦ型ゼオライトの再生方法に関する。

背景技術

[0002] ゼオライトは、吸着剤、乾燥剤、分離剤、触媒、触媒用担体、洗剤助剤、イオン交換剤、排水処理剤、肥料、食品添加物、化粧品添加物などとして用いることができ、中でもガス分離用途として有用なものである。

ここで、ＭＷＦ型ゼオライトとは、Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｚｅｏｌｉｔｅ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ（ＩＺＡ）が定めるゼオライトの構造を規定するコードでＭＷＦ構造のゼオライトを意味する。特許文献１において、ＭＷＦ型ゼオライトの一種であるＺＳＭ－２５が開示されている。また、特許文献２、非特許文献１にあるように、近年になってＭＷＦ型ゼオライトの一種であるＺＳＭ－２５の構造が明らかとなった。該構造は、正六面体結晶系のＩｍ３ｍの空間群を有し、酸素８員環で構成された細孔を有するゼオライトであると報告されている。加えて二酸化炭素を選択的に吸着することにより、二酸化炭素とメタンの分離や二酸化炭素と窒素の分離に使用することが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許４，２４７，４１６

特許文献2：韓国特許１０１５５５１４９

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Ｐｅｎｇ Ｇｕｏ，Ｊｉｈｏ Ｓｈｉｎ，Ａｌｅｘ Ｇ．Ｇｒｅｅｎａｗａｙ，Ｊｕｎｇ Ｇｉ Ｍｉｎ，Ｊｉｅ Ｓｕ，Ｈｙｕｎ Ｊｕｎｅ Ｃｈｏｉ，Ｌｅｉｆｅｎｇ Ｌｉｕ，Ｐａｕｌ Ａ

. Cox, Suk Bong Hong, Paul A. Wright, Xiaodong Zou. “A zeolite family with expanding structural complexity and embedded isoreticular structures” Nature. 2015, 524, 74－78.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 天然ガスの精製プラントでは、需要の高まりを受け低品質ガス田の開発が進み、高濃度二酸化炭素含有ガスからの二酸化炭素とメタンの分離が望まれている。他にも、近年、ナフサからの排ガス量減少により、高濃度二酸化炭素排ガスからの液化炭酸ガス生産量が落ちているため、より選択性の高い二酸化炭素精製技術が必要とされている。

しかしながら、特許文献１、特許文献２、非特許文献１等で開示されているＭＷＦ型ゼオライトでは、そのガス分離能は上記のような高度な要求に対しては十分ではない。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、結晶格子の歪みや欠陥が少なく、結晶の微細構造が明瞭に形成され、メタン（CH_4）の吸着量に対する二酸化炭素（CO_2）吸着の選択性が高いＭＷＦ型ゼオライトを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ＭＷＦ型ゼオライトをＸ線回折測定に供して得られる回折パターンにおいて、特定の回折ピークの強度比が所定値の範囲にある場合に、本願課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下のとおりである。

〔１〕

Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝１１．１及び１３．８°付近のピーク高さをそれぞれＡ及びＢとしたとき、０．６３≦Ｂ／Ａ≦０．

８０を満たす、ＭＷＦ型ゼオライト。

〔２〕

Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝５１．６°付近のピーク高さをＣとしたとき、０．３６≦Ｃ／Ａ≦０．５２を満たす、〔１〕に記載のＭＷＦ型ゼオライト。

〔３〕

Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝１１．１°付近のピークの半値幅が０．３１以下を満たす、〔１〕又は〔２〕に記載のＭＷＦ型ゼオライト。

〔４〕

ＭＷＦ型ゼオライトであって、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量をａ（ｃｍ^3／ｇ）とし、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量をｂ（ｃｍ^3／ｇ）とするとき、前記ａを前記ｂで除した値が２３以上である、ＭＷＦ型ゼオライト。

〔５〕

ＭＷＦ型ゼオライトであって、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量ａが１０ｃｍ^3／ｇ以上であり、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量ｂが３．５ｃｍ^3／ｇ以下である、ＭＷＦ型ゼオライト。

〔６〕

〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法であっ

て、

珪素を含むシリカ源と、アルミニウムを含むアルミ源と、アルカリ金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）から選ばれる少なくとも１種を含むアルカリ金属源と、水と、を含有する混合ゲルの調製工程を含み、

前記混合ゲルにおける各成分のモル比を、前記珪素、アルミニウム、アルカリ金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）については各元素の酸化物として算出するとき、下記式（１）、（２）、（３）及び（４）で表されるモル比α、β、γ、δが、５．０≦α≦１２、１．３≦β≦３．２、１００≦γ≦３０００及び０．１０≦δ≦０．６０を満たす、ＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

$$\alpha = SiO_2 / Al_2O_3 \quad (1)$$

$$\beta = (M1_2O + M2O) / Al_2O_3 \quad (2)$$

$$\gamma = H_2O / Al_2O_3 \quad (3)$$

$$\delta = OH^- / SiO_2 \quad (4)$$

〔７〕

前記混合ゲルが、さらに有機構造規定剤Ｒを含み、

下記式（５）で表されるモル比εが、２．００≦ε≦５０を満たす、〔６〕に記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

$$\varepsilon = R / Al_2O_3 \quad (5)$$

〔８〕

水熱合成温度が１００℃～１７０℃である水熱合成工程をさらに含む、〔６〕又は〔７〕のいずれかに記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

〔９〕

焼成温度が３００℃以上５５０℃未満である焼成工程をさらに含む、〔６〕～〔８〕のいずれかに記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

〔１０〕

〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のＭＷＦ型ゼオライトに複数の気体成分からなる気体混合物を接触させ、前記気体混合物から、前記ＭＷＦ型ゼオラ

イトによる吸着量の大きい気体成分を前記ＭＷＦ型ゼオライトに吸着させて分離する工程を含む、気体の分離方法。

〔１１〕

前記気体混合物が、二酸化炭素、水素、酸素、窒素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、六フッ化硫黄、ヘリウム、一酸化炭素、一酸化窒素及び水よりなる群から選ばれる少なくとも２種の気体成分を含む、〔１０〕に記載の気体の分離方法。

〔１２〕

〔１０〕又は〔１１〕に記載の気体の分離方法によりＭＷＦ型ゼオライトに吸着した気体成分を脱着させて前記ＭＷＦ型ゼオライトを再生させる工程を含む、ＭＷＦ型ゼオライトの再生方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、結晶格子の歪みや欠陥が少なく、結晶の微細構造が明瞭に形成され、メタン（CH_4）の吸着量に対する二酸化炭素（CO_2）吸着の選択性が高い、ＭＷＦ型ゼオライトを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例１で得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸ線回折（ＸＲＤ）図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。本発明は、以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0012] 〔Ｘ線回折ピーク〕

本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトは、Ｘ線回折により得られるピークにおいて、2θ＝１１．１及び１３．８°付近のピーク高さをそれぞれＡ及びＢとしたとき、０．６１≦Ｂ／Ａ≦０．８３を満たす。

ここで、Ｘ線回折パターンとはゼオライトを粉末用無反射試料板上に均一

に固定した表面にＣｕＫαを線源とするＸ線を照射して、走査軸をθ／２θとして得るものである。

２θ＝１１．１°付近のピークとは１１．１°±０．１°の範囲に存在するピークのうち最大のものを指す。

２θ＝１３．８°付近のピークとは１３．８°±０．２°の範囲に存在するピークで最大のものを指す。

[0013] 本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトの２５℃におけるＸ線回折ピークのうち、２θ＝１１．１及び１３．８°付近のピークはそれぞれ、（４　４　０）及び（５　５　０）の回折ピークである。すなわち、これらはそれぞれ平行な結晶格子面による回折であり、（４　４　０）及び（５　５　０）の回折ピークの高さをそれぞれＡ、Ｂとした場合、Ｂ／Ａが大きい場合はより微細な構造が明瞭であることを示している。すなわち、Ｓｉ－ＯあるいはＡｌ－Ｏ結合に欠損が少なく、結合距離と角度の均一性が高く、CH_4が結晶格子内に侵入するような欠陥や、CO_2の吸着サイトの欠損が発生しにくい為、CO_2／CH_4の吸着量比を最大にできると考えられる。この観点から、Ｂ／Ａは０．６３以上であり、０．６３５以上であることが好ましく、０．６４以上であることがより好ましい。

一方、ピーク高さＡの値が大きいことは、８員環構造等の高次構造が明瞭である、すなわち、微細な構造が規則正しく配列し、細孔が適切に形成されていることを示唆していると考えられる。細孔構造が適切に欠損なく形成されることで、大きさの異なるガス分子に対するＭＷＦ型ゼオライトの分子篩効果が働き、CO_2は細孔内に入れるが、CH_4は細孔内に入りにくくなるためCO_2／CH_4の吸着量比を最大にできると考えられる。この観点から、Ａの値が大きいことも重要であり、Ｂ／Ａは０．８０以下であり、０．７９以下であることが好ましく、０．７８以下であることがより好ましい。

つまり、Ｂ／Ａの範囲は、微細な構造が明瞭で、Ｓｉ－ＯあるいはＡｌ－Ｏ結合に欠損が少なく、ガス吸着サイトの欠損が発生しにくいこと、及び高次構造が明瞭で、細孔が適切に形成されており、ＭＷＦ型ゼオライトの分子

篩効果が働くことの観点から０．６３～０．８０の範囲である。

[0014] また、２θ＝５１．６°付近のピークは（１８　１８　０）の回折ピークであり、このピーク高さをＣとした場合、Ｂ／ＡはＳＮ比が高く、高さ比を比較しやすいのに対し、Ｃ／ＡはＣが高角反射であり、結晶格子の変化に対し、ピークそのものの測定精度が高いことからＢ／Ａ、Ｃ／Ａのいずれも適切な範囲にすることでCO_2／CH_4選択性高くなるが、Ｃ／Ａを用いることでより高精度となり、CO_2／CH_4の吸着量比を更に高める観点から、Ｃ／Ａが０．３６以上であることが好ましく、０．３７以上であることがより好ましく、０．３８以上がさらに好ましい。

ピーク高さＣとＡとの関係についても、上記と同様の観点から、Ｃ／Ａが０．５２以下であることが好ましく、０．５０以下であることがより好ましく、０．４８以下であることがさらに好ましい。

ここで、２θ＝５１．６°付近のピークとは５１．６°±０．４°の範囲に存在するピークのうち最大のものを指す。

[0015] 他にも、２θ＝１２．７°付近のピークは（５　４　１）の回折ピークであり、結晶軸の３方向に逆格子ベクトルを持つ回折である。従って、このピーク高さをＤとした場合、Ｄは結晶の軸の３方向の歪みに対する感度がある。一方、Ａは８員環構造等の長周期構造の数と結晶性を反映することから、Ｄ／Ａは８員環構造等の長周期構造に対する３方向の結晶格子の歪みを表しており、Ｄ／Ａが高い方が結晶格子に歪みが少なく等方的であると言える。結晶格子に潜在的な歪みが少ない方が細孔の空間が保持されることから、Ｄ／Ａが一定以上の値とすることで細孔径に入ることができる小さいガス分子が入りやすく、かつ、脱離しやすい傾向になり、ゼオライトの細孔内にガス吸着させて分離する際に、吸着分子を脱着して再生して用いるのに適している。好ましいＤ／Ａは０．７５以上であり、０．７８以上であることがより好ましく、０．８０以上がさらに好ましい。

ここで、２θ＝１２．７°付近のピークとは１２．７°±０．２°の範囲に存在するピークのうち最大のものを指す。

[0016] なお、上記Ｂ／Ａ及びＣ／Ａの値は、後述する実施例に記載の方法により測定することができ、いずれも、混合ゲルの組成比、水熱合成時の条件（加熱温度や加熱時間）等を後述する好ましい範囲に調整する方法等により、上記範囲に調整することができる。

[0017] Ｘ線回折により得られるピーク半値幅は、その回折が発生する結晶格子面の結晶性を示しており、狭い方が好ましい。その中でも特に２θ＝１１．１°付近のピークは８員環構造等の高次構造を示しており、細孔の適切な形成を表していることから、ＭＷＦ型ゼオライトの細孔での大きなガス分子の遮蔽による分子篩効果に影響を与えるため、その半値幅が狭いことは特に重要である。２θ＝１１．１°付近のピーク半値幅の範囲は、０．３１ｄｅｇ以下であることが好ましく、より好ましくは、０．２８ｄｅｇ以下であり、さらに好ましくは、０．２５ｄｅｇ以下である。このようなピーク半値幅を有することにより示唆されるＭＷＦ型ゼオライトの構造によれば、CH_4が結晶格子内を透過することなく、吸着量が少なくなり、CO_2の吸着サイトの欠損も無くなることでこれらの吸着量を最大限にすることができるため、CO_2／CH_4の吸着量比を最大にすることができると発明者は推定している。

なお、上記ピーク半値幅の値は、混合ゲルの組成比、水熱合成時の条件（加熱温度や加熱時間）等を後述する好ましい範囲に調整する方法等により、上記範囲に調整することができる。

[0018] 〔ガス飽和吸着量〕

本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトは、次のように特定することもできる。すなわち、当該ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量をａ（cm^3／ｇ）とし、また、当該ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量をｂ（cm^3／ｇ）とするとき、ａをｂで除した値（ａ／ｂ）が２３以上である。

また、本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトは、次のように特定することもで

きる。すなわち、ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量ａが２５℃、７６０ｍｍＨｇで１０ｃｍ^3／ｇ以上であり、当該ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量ｂが３．５ｃｍ^3／ｇ以下である。

本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトは、このような特徴を有することから示唆されるように、純度が高く、二酸化炭素（CO_2）吸着の選択性が高い。すなわち、本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトは、二酸化炭素（CO_2）に対する吸着能が高く、メタンに対する吸着能が低く、二酸化炭素（CO_2）に対する飽和吸着量とメタン（CH_4）に対する飽和吸着量との比が大きいものということができる。このように、本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトは、その純度の高さ及び二酸化炭素（CO_2）吸着の選択性の高さから、当該ＭＷＦ型ゼオライトによる吸着量の大きい気体成分と小さい気体成分とを分離することができる。すなわち、この吸着能の差を利用して気体を分離する用途に好適に用いることができる。

上記の各飽和吸着量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。また、上記ａ／ｂの値は、例えば、後述するＭＷＦ型ゼオライトの製法方法に基づいてＭＷＦ型ゼオライトを製造すること等により、上記範囲に調整することができる。より詳細には、後述する混合ゲルの成分・組成、水熱合成温度、焼成温度などを最適化することで、ＭＷＦ型骨格の結晶が適切に形成される、結晶内の欠陥が少なくなる、ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制されている、焼成においてＭＷＦ型骨格が保たれている等の要因が推定され、結果としてａ／ｂの値が増加する傾向にある。ただし、上記作用機序に限定されるものではない。一方、混合ゲルの組成を後述する好ましい範囲から変更する場合や、反応温度を高温にするなどしてＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトが多く形成される場合、選択性は低下する傾向にある。

さらに、上記の各飽和吸着量ａ及びｂについても、例えば、後述するＭＷＦ型ゼオライトの製法方法に基づいてＭＷＦ型ゼオライトを製造すること等により、それぞれ上記範囲に調整することができる。より詳細には、ＭＷＦ型骨格より大きい細孔径、及び異なる骨格を有するゼオライトが形成する場合、CO_2飽和吸着量もCH_4飽和吸着量も増加する傾向にある。また、細孔が塞がれるなどした場合には、CO_2飽和吸着量もCH_4飽和吸着量も減少する傾向にある。

[0019]〔合成方法〕

本実施形態に係るＭＷＦ型ゼオライトの製造方法は、珪素を含むシリカ源、アルミニウムを含むアルミ源、アルカリ金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）から選ばれる少なくとも１種を含むアルカリ金属源、及び水を含有する混合ゲルの調製工程を含むものである。

以下、混合ゲル及びこれに含まれる各成分について説明する。

[0020]〔混合ゲルの調製工程〕

混合ゲルの調製工程は、特に限定されないが、例えば、シリカ源、アルミ源、アルカリ金属源、水、及び必要に応じて有機構造規定剤を一時にあるいは多段階で混合する混合工程と、この混合工程で得られた混合物の熟成工程とを含んでもよい。

混合工程は、シリカ源、アルミ源、アルカリ金属源、水、及び必要に応じて有機構造規定剤を含むこれら成分を一時にあるいは多段階で混合することができる。

多段階で混合する際の順序は限定されず、用いる条件により適宜選択すればよい。多段階で混合する際には、撹拌あるいは無撹拌のどちらで行ってもよいが、ＭＷＦ型ゼオライトの構成要素であり、有機構造規定剤を含有しないと考えられるｇｉｓ構造を形成させる前駆体を作る観点から、アルカリ金属源、アルミ源、シリカ源を含む混合液を用い、撹拌工程と熟成工程があることが好ましい。アルミ源とシリカ源を混合し、熟成する際には、ＡｌとＳｉの過度な縮合反応を抑制し、前駆体の形成と均一混合を両立させる観点か

ら、低温にすることが好ましい。具体的には、混合、撹拌、熟成工程の温度は１５℃以下であることが好ましい。混合、撹拌、熟成工程の時間は、過度な縮合反応を防げ、十分に均一混合できる観点から、１０分以上、２４時間以下が好ましく、２０分以上、１２時間以下がさらに好ましく、３０分以上、８時間以下が最も好ましい。

[0021] ＭＷＦ型ゼオライト内部構造であるｇｉｓ構造の前駆体を形成してから、それらを囲み、有機構造規定剤を含有するｌｔａやｐａｕ構造の前駆体を形成させてＭＷＦ型ゼオライトの骨格形成を促す観点から、アルカリ金属源、アルミ源、シリカ源を先に混合させて、これらを含む混合液に有機構造規定剤を添加することが好ましい。アルカリ金属源、アルミ源、シリカ源に有機構造規定剤を混合した混合ゲルの混合、撹拌、熟成工程の温度および時間は過度な縮合反応を防げ、十分に均一混合できる観点から、１５℃以下、１０分以上、２４時間以下が好ましく、１２℃以下、２０分以上、１２時間以下がさらに好ましく、１０℃以下、４５分以上、８時間以下が最も好ましい。以上により、微細構造と長周期構造が適切に形成され、高結晶化することで、Ｂ／Ａと半値幅が最適化され、高CO_2選択性が得られると推定している。

撹拌する際には、一般的に使用される撹拌方法であれば特に限定されないが、具体例としては、翼撹拌、振動撹拌、揺動撹拌、遠心式撹拌などを用いる方法が挙げられる。

撹拌の回転速度は一般的に用いられる撹拌速度であれば特に限定されないが、例えば、１ｒｐｍ以上２０００ｒｐｍ未満であることが挙げられる。

混合工程の時間は、特に限定されず、混合工程の温度により適宜選択することができるが、例えば、０分を超え、１０００時間以下が挙げられる。混合工程における原料の添加速度は、経済性に優れる観点から、速い方が、生産効率が高く好ましい。一方で、ＡｌとＳｉの過度な縮合反応を抑制し、前駆体の形成と均一混合を両立させる観点から、添加速度は遅い方が好ましい。これらの観点から、１００ｃｃ程度の混合ゲルを調整する場合、０．１ｃｃ／ｍｉｎ以上１００ｃｃ／ｍｉｎ以下であることが好ましく、０．２ｃ

ｃ／ｍｉｎ以上５０ｃｃ／ｍｉｎ以下であることがさらに好ましく、０．５ｃｃ／ｍｉｎ以上１０ｃｃ／ｍｉｎ以下であることが最も好ましい。

熟成工程は静置あるいは撹拌のどちらで行ってもよい。

熟成工程で撹拌する際には、一般的に使用される撹拌方法であれば特に限定されないが、具体例としては、翼撹拌、振動撹拌、揺動撹拌、遠心式撹拌などを用いる方法が挙げられる。

撹拌の回転速度は一般的に用いられる撹拌速度であれば特に限定されないが、例えば、１ｒｐｍ以上２０００ｒｐｍ未満であることが挙げられる。

[0022] 〔混合ゲル〕

本実施形態における混合ゲルとは、シリカ源、アルミ源、アルカリ金属源、及び水を必須成分として含み、好ましくは有機構造規定剤を含む混合物のことである。

シリカ源とは、該混合ゲルから製造されたゼオライトに含まれる珪素の原料となる該混合ゲル中の成分をいい、アルミ源とは、該混合ゲルから製造されたゼオライトに含まれるアルミニウムの原料となる該混合ゲル中の成分をいい、アルカリ金属源とは、該混合ゲルから製造されたゼオライトに含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の原料となる該混合ゲル中の成分をいう。

[0023] 〔シリカ源〕

シリカ源としては、一般的に使用されるものであれば特に限定されないが、具体例としては、無定形シリカ、コロイダルシリカ、湿式法シリカ、乾式法シリカ、シリカゲル、ケイ酸ナトリウム、無定形アルミノシリケートゲル、テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）、トリメチルエトキシシラン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよい。ここで、無定形アルミノシリケートゲルは、シリカ源であるとともにアルミ源となる。

これらの中でも、結晶化度の高いゼオライトが得られる傾向にあることから、無定形シリカ、コロイダルシリカ、湿式法シリカ、乾式法シリカ、シリ

カゲルであることが好ましい。同様の観点から、コロイダルシリカ、湿式法シリカ、乾式法シリカであることがより好ましい。

コロイダルシリカとしては、以下に限定されないが、例えば、Ｌｕｄｏｘ（登録商標）、Ｓｙｔｏｎ（登録商標）、Ｎａｌｃｏ（登録商標）、Ｓｎｏｗｔｅｘ（登録商標）が挙げられる。

湿式法シリカとしては、以下に限定されないが、例えば、Ｈｉ－Ｓｉｌ（登録商標）、Ｕｌｔｒａｓｉｌ（登録商標）、Ｖｕｌｃａｓｉｌ（登録商標）、Ｓａｎｔｏｃｅｌ（登録商標）、Ｖａｌｒｏｎ－Ｅｓｔｅｒｓｉｌ（登録商標）、Ｔｏｋｕｓｉｌ（登録商標）、Ｚｅｏｓｉｌ（登録商標）、Ｃａｒｐｌｅｘ（登録商標）、Ｍｉｚｕｋａｓｉｌ（登録商標）、Ｓｙｌｙｓｉａ（登録商標）、Ｓｙｌｏｉｄ（登録商標）、Ｇａｓｉｌ（登録商標）、Ｓｉｌｃｒｏｎ（登録商標）、Ｎｉｐｇｅｌ（登録商標）、Ｎｉｐｓｉｌ（登録商標）が挙げられる。

乾式法シリカは、例えば、ＨＤＫ（登録商標）、Ａｅｒｏｓｉｌ（登録商標）、Ｒｅｏｌｏｓｉｌ（登録商標）、Ｃａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ（登録商標）、Ｆｒａｎｓｉｌ（登録商標）、ＡｒｃＳｉｌｉｃａ（登録商標）が挙げられる。

[0024] 〔アルミ源〕

アルミ源としては、一般的に使用されるものであれば特に限定されないが、具体例としては、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、金属アルミニウム、無定形アルミノシリケートゲル等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよい。

これらの中でも、結晶化度の高いゼオライトが得られる傾向にあることから、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムアルコキシドであることが好ましい。同様の観点からアルミン酸ナトリウム、水酸

化アルミニウムであることがより好ましく、アルミン酸ナトリウムであることがさらに好ましい。

[0025] 〔アルカリ金属源〕

アルカリ金属源におけるアルカリの種類は特に限定されず、任意のアルカリ金属、及び／又は任意のアルカリ土類金属化合物を使用することができる。

アルカリ金属源は、以下に限定されないが、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩などが挙げられる。これらの化合物は、単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。

アルカリ金属源として用いるアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、通常Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ等を用いることができる。ＭＷＦ型骨格の結晶形成がより容易となる観点から、Ｎａ、Ｋであることが好ましく、Ｎａであることがより好ましい。また、アルカリ金属源として用いるアルカリ金属及びアルカリ土類金属は単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。

具体的には、アルカリ金属源としては、以下に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、水酸化ルビジウム、酢酸ルビジウム、硫酸ルビジウム、硝酸ルビジウム、炭酸ルビジウム、炭酸水素ルビジウム、水酸化セシウム、酢酸セシウム、硫酸セシウム、硝酸セシウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、水酸化ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウ

ム、硝酸ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、炭酸水素ストロンチウム、水酸化バリウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、硝酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸水素バリウム等が挙げられる。

これらの中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムがより好ましく、水酸化ナトリウムがさらに好ましい。

[0026] 〔有機構造規定剤〕

混合ゲルを水熱合成することによってゼオライトを製造する場合の有機構造規定剤は、ゼオライト構造への結晶化を促進する作用をする化合物である。ゼオライトの結晶化においては、必要に応じて有機構造規定剤を用いることができる。ＭＷＦ型骨格の結晶形成がより容易となる、及び／又は合成時間が短くなり、ゼオライトを製造する際の経済性に優れる点から、有機構造規定剤を含む混合ゲルを用いて合成する方が好ましい。

有機構造規定剤は、所望のＭＷＦ型ゼオライトを形成しうるものであれば種類は問わず、如何なるものであってもよい。また、有機構造規定剤は単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。

有機構造規定剤としては、以下に限定されないが、例えば、アミン類、４級アンモニウム塩類、アルコール類、エーテル類、アミド類、アルキル尿素類、アルキルチオ尿素類、シアノアルカン類、ヘテロ原子として窒素を含む脂環式複素環化合物類を用いることができ、好ましくは４級アンモニウム塩、より好ましくはテトラアルキルアンモニウム塩、さらに好ましくはテトラエチルアンモニウム塩を用いる。

このような塩は、アニオンを伴う。このようなアニオンを代表するものには、以下に限定されないが、例えば、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$などのハロゲンイオンや水酸化物イオン、酢酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン及び炭酸水素イオンが含まれる。これらの中で、ＭＷＦ型骨格の結晶形成がよ

り容易となる観点からハロゲンイオン、水酸化物イオンであることが好ましく、ハロゲンイオンであることがより好ましい。

〔混合ゲルの組成比〕

混合ゲル中のシリカ源とＯＨ⁻の比は、ＳｉＯ$_2$に対するＯＨ⁻のモル比、すなわちＯＨ⁻／ＳｉＯ$_2$で表す（ＯＨ⁻はアルカリ金属源、及び／又は有機構造規定剤に含まれる水酸化物イオンである）。本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトを合成するには、前駆体オリゴマーを合成する条件を制御することが望ましい。

８員環構造が欠損なく形成されることで分子篩効果が発現し、ＣＨ$_4$吸着量が低減する。８員環構造等の高次構造に由来するピークＡの強度比が高い、すなわち、８員環構造を明瞭に形成させるためには、ｇｉｓ構造等やその前駆体が崩壊することなく組み上がって高次構造を形成することが望ましい。これらの観点から、成長したゼオライトの再溶解を防ぐことが好ましく、溶解を抑制するためにはＯＨ⁻が少ない方が好ましい。

一方で、８員環や骨格を構成する微細構造、すなわち、Ｓｉ－ＯやＡｌ－Ｏの結合に欠損や歪みがあるとＣＯ$_2$吸着サイトが低減し、ＣＯ$_2$吸着量が低減する可能性がある。この様な微細構造が欠損や歪みなく形成された場合は、ピークＡに帰属する面と平行で、より微細な構造に由来するピークＢやＣが相対的に高くなる。Ｓｉ－ＯあるいはＡｌ－Ｏの欠損や結合の歪を発生させないためには、原料となるシリカ源やアルミ源をより溶解させる方が好ましく、これらをより溶解させるためにはＯＨ⁻が多い方が好ましい。

したがって、ＣＯ$_2$吸着量が多いと同時にＣＨ$_4$吸着量が少ないＭＷＦ型ゼオライトはＢ／ＡとＣ／Ａが特定の範囲にある場合に限られる。発明者が鋭意検討した結果、合成液中に存在するＯＨ⁻の量は、ＳｉＯ$_2$に対し、０．１０≦ＯＨ⁻／ＳｉＯ$_2$≦０．６０であれば、Ｓｉ－ＯあるいはＡｌ－Ｏの欠損や結合の歪を発生させることなく、Ｂ／ＡとＣ／Ａを特定比にすることができるＭＷＦ型ゼオライトを合成できる。

ＯＨ⁻／ＳｉＯ$_2$は上記の範囲の中でも、０．１５以上であることがより好

ましく、０．１８以上であることがさらに好ましい。

OH^-/SiO_2は上記の範囲の中でも、０．４０未満であることがより好ましく、０．３５以下であることがさらに好ましい。

混合ゲル中のシリカ源とアルミ源の比は、それぞれの元素の酸化物のモル比、すなわちSiO_2/Al_2O_3として表す。

このSiO_2/Al_2O_3は、ゼオライトが形成可能な比であれば特に限定されないが、ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる傾向にあることから、５．０以上が好ましく、６．０以上であることがより好ましい。同様の観点から、６．８以上であることがさらに好ましい。

SiO_2/Al_2O_3は、ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる傾向にあることから、１２以下であることが好ましく、１０以下であることがより好ましい。同様の観点から、７．８以下であることがさらに好ましい。

混合ゲル中のアルミ源とアルカリ金属源の比は、Al_2O_3に対する$M1_2O$と$M2O$の加算モル比、すなわち$(M1_2O+M2O)/Al_2O_3$として表す（ここで、Ｍ１はアルカリ金属を示し、Ｍ２はアルカリ土類金属を示す）。なお、この$(M1_2O+M2O)/Al_2O_3$は、ＭＷＦ型骨格の結晶形成がより容易となる観点から、１．３以上であることが好ましく、１．５以上であることがより好ましい。同様の観点から、１．７以上であることがさらに好ましい。

$(M1_2O+M2O)/Al_2O_3$は、ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から３．２以下であることが好ましく、２．５以下がより好ましい。同様の観点から、２．２以下であることがさらに好ましい。

混合ゲル中に有機構造規定剤を含む場合は、混合ゲル中のアルミ源と有機構造規定剤の比は、Al_2O_3に対する有機構造規定剤のモル比、すなわちR/Al_2O_3として表す（ここでＲは有機構造規定剤を示す）。ＭＷＦ型骨格の結晶形成がより容易となる、及び／又は合成時間が短くなり、ゼオライト

を製造する際の経済性に優れる点から、２．０以上であることが好ましく、３．０以上がより好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、４．０以上であることがさらに好ましい。

Ｒ／Al_2O_3は、合成時間が短くなり、ゼオライトを製造する際の経済性に優れる点から、５０以下であることが好ましく、３０以下であることがより好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、２０以下であることがさらに好ましい。

混合ゲル中のアルミ源と水の比は、Al_2O_3に対する水のモル比、すなわちH_2O／Al_2O_3として表す。混合ゲル中の成分がより均一に分散される傾向にあることから、１００以上であることが好ましく、２００以上であることがより好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、３００以上であることがさらに好ましい。

H_2O／Al_2O_3は合成時間が短くなり、ゼオライトを製造する際の経済性に優れる点から、３０００以下であることが好ましく、１０００以下であることがより好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、５００以下であることがさらに好ましい。

以上のとおり、本実施形態に係るＭＷＦ型ゼオライトの製造方法は、珪素を含むシリカ源と、アルミニウムを含むアルミ源と、アルカリ金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）から選ばれる少なくとも１種を含むアルカリ金属源と、水と、を含有する混合ゲルの調製工程を含み、前記混合ゲルにおける各成分のモル比を、前記珪素、アルミニウム、アルカリ金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）については各元素の酸化物として算出するとき、下記式（１）、（２）、（３）及び（４）で表されるモル比α、β、γ、δが、５．０≦α≦１２、１．３≦β≦３．２、１００≦γ≦３０００及び０．１０≦δ≦０．６０を満たすことがとりわけ好ましい。本実施形態に係るＭＷＦ型ゼオライトは、上述した本実施形態に係るＭＷＦ型ゼオライトの製造方法により得られるものであることが特に好ましい。

$$\alpha = SiO_2 / Al_2O_3 \qquad (1)$$

β＝（$M1_2O$＋$M2O$）／Al_2O_3　　（２）

γ＝H_2O／Al_2O_3　　（３）

δ＝OH^-／SiO_2　　（４）

さらに、本実施形態に係るＭＷＦ型ゼオライトの製造方法において、モル比α、β、γ、δが上記範囲を満たし、かつ、混合ゲルが、さらに有機構造規定剤Ｒを含み、かつ、下記式（５）で表されるモル比εが、２．０≦ε≦５０を満たすことが一層好ましい。

ε＝Ｒ／Al_2O_3　　（５）

必ずしも混合ゲル中に種結晶を存在させる必要は無いが、予め製造したＭＷＦ型ゼオライトを種結晶として混合ゲルに添加して、本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトを得ることもできる。

[0027]〔水熱合成工程〕

本実施形態に係るＭＷＦ型ゼオライトの製造方法において、水熱合成温度が１００℃～１７０℃である水熱合成工程をさらに含むことが好ましい。すなわち、好ましくは、調製工程により得た混合ゲルを所定の温度で、所定の時間、撹拌又は静置状態で保持することにより水熱合成する。

水熱合成の温度は、一般的に用いられる温度であれば特に限定されないが、合成時間が短くなり、ゼオライト製造する際の経済性に優れる点から、１００℃以上であることが好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、１１０℃以上であることがより好ましく、１１５℃以上であることがさらに好ましい。

有機構造規定剤の分解を抑制できる傾向にあることから、１７０℃以下であることが好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、１５５℃以下であることがより好ましく、１４５℃以下であることがさらに好ましい。

水熱合成の温度は一定でもよいし、段階的に変化させてもよい。

水熱合成の時間は一般的に用いられる時間であれば特に限定されず、水熱合成の温度により適宜選択することができる。

水熱合成の時間は、ＭＷＦ骨格が形成される点から、３時間以上であることが好ましく、１０時間以上であることがより好ましい。ＭＷＦ型ゼオライトの収量が高まり、経済性に優れる観点から、さらに好ましくは２４時間以上である。

有機構造規定剤の分解を抑制できる傾向にあることから、３０日以下であることが好ましく、２０日以下であることがより好ましい。ＭＷＦ型骨格と異なる骨格を有するゼオライトの形成が抑制できる観点から、１０日以下であることがさらに好ましい。

水熱合成工程において、混合ゲルを入れる容器は一般的に用いられる容器であれば特に限定されないが、所定の温度において容器内の圧力が高まる場合、又は、結晶化を阻害しない気体加圧下とする場合には、耐圧容器に入れ、水熱合成することが好ましい。

耐圧容器は、特に限定されず、例えば、球形状、縦長状、横長状等の各種の形状を用いることができる。

耐圧容器内の混合ゲルを撹拌する際には、耐圧容器を上下方向に及び／又は左右方向に回転させるが、好ましくは上下方向に回転させる。

耐圧容器を上下方向に回転させる場合、その回転速度は一般的に用いられる範囲であれば特に限定されないが、１～５０ｒｐｍが好ましく、１０～４０ｒｐｍであることがより好ましい。

水熱合成工程において、混合ゲルを好ましく撹拌するには、耐圧容器として縦長のものを用い、これを上下方向に回転させる方法が挙げられる。

[0028] 〔分離・乾燥工程〕

水熱合成工程後、生成物である固体と水を含む液体とを分離するが、その分離方法は一般的な方法であれば特に限定されず、濾過、デカンテーション、噴霧乾燥法（回転噴霧、ノズル噴霧及び超音波噴霧など）、回転蒸発器を用いた乾燥法、真空乾燥法、凍結乾燥法、又は自然乾燥法等を用いることができ、通常は濾過又はデカンテーションにより分離することができる。

分離されたものはそのまま用いても、水、又は所定の溶剤で洗浄しても構

わない。必要に応じ、分離されたものを乾燥することができる。

分離されたものを乾燥する温度は、一般的な乾燥する温度であれば特に限定されないが、通常、室温から１５０℃以下である。

乾燥する際の雰囲気は、一般的に用いられる雰囲気であれば特に限定されないが、通常、空気雰囲気、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや酸素を付加した雰囲気が用いられる。

[0029] 〔焼成工程〕

必要に応じて、ＭＷＦ型ゼオライトを焼成して用いることができる。焼成する温度は、一般的に用いられる温度であれば特に限定されないが、有機構造規定剤を除去したい場合、その残っている割合を少なくできることから、３００℃以上であることが好ましく、３５０℃以上であることがより好ましい。焼成の時間が短くなり、ゼオライトを製造する際の経済性に優れる点から、４００℃以上であることがさらに好ましい。

ゼオライトの結晶性が保持される傾向にあることから、５５０℃未満であることが好ましく、５３０℃以下であることがより好ましく、５００℃以下であることがさらに好ましい。

焼成する時間は、有機構造規定剤が十分除去される時間であれば特に限定されず、焼成の温度により適宜選択することができるが、有機構造規定剤が残っている割合を少なくできる傾向にあることから、０．５時間以上であることが好ましく、１時間以上であることがより好ましく、３時間以上であることがさらに好ましい。

ゼオライトの結晶性が保持される傾向にあることから、２０日以下であることが好ましく、１０日以下であることがより好ましく、７日以下であることがさらに好ましい。

焼成の雰囲気は、一般的に用いられる雰囲気であれば特に限定されないが、通常、空気雰囲気、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや酸素を付加した雰囲気が用いられる。

[0030] 〔カチオン交換〕

必要に応じて、ＭＷＦ型ゼオライトを、所望のカチオン型へカチオン交換を行うことができる。カチオン交換は、以下に限定されないが、例えば、NH_4NO_3、$LiNO_3$、$NaNO_3$、KNO_3、$RbNO_3$、$CsNO_3$、$Be(NO_3)_2$、$Ca(NO_3)_2$、$Mg(NO_3)_2$、$Sr(NO_3)_2$、$Ba(NO_3)_2$など硝酸塩、あるいは前記硝酸塩に含まれる硝酸イオンがハロゲン化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、酢酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオンである塩、硝酸や塩酸などの酸を用いることができる。

カチオン交換の温度は、一般的なカチオン交換の温度であれば特に限定されないが、通常、室温から１００℃以下である。

カチオン交換後のゼオライトを分離する際、その分離方法は一般的な方法であれば特に限定されず、濾過、デカンテーション、噴霧乾燥法（回転噴霧、ノズル噴霧及び超音波噴霧など）、回転蒸発器を用いた乾燥法、真空乾燥法、凍結乾燥法、又は自然乾燥法等を用いることができ、通常は濾過又はデカンテーションにより分離することができる。

分離されたものはそのまま用いても、水、又は所定の溶剤で洗浄しても構わない。必要に応じ、分離されたものを乾燥することができる。

分離されたものを乾燥する温度は、一般的な乾燥する温度であれば特に限定されないが、通常、室温から１５０℃以下である。

乾燥する際の雰囲気は、一般的に用いられる雰囲気であれば特に限定されないが、通常、空気雰囲気、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや酸素を付加した雰囲気が用いられる。

さらに、アンモニウム型ゼオライトは該ゼオライトを焼成することによりプロトン型ゼオライトに変換することもできる。

[0031]〔気体混合物の分離〕

本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトを用いることで、気体混合物の成分のうち、ＭＷＦ型ゼオライトによる吸着量の大きい気体成分を、ＭＷＦ型ゼオライトに選択的に吸着させ、分離することができる。すなわち、本実施形態の

気体の分離方法は、本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトに複数の気体成分からなる気体混合物を接触させ、前記気体混合物から、吸着量の大きい気体成分を前記ＭＷＦ型ゼオライトに吸着させて分離する工程を含む。

気体混合物としては、以下に限定されないが、例えば、二酸化炭素、水素、酸素、窒素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、六フッ化硫黄、ヘリウム、一酸化炭素、一酸化窒素及び水などから選ばれる少なくとも１種の成分を含むものが挙げられる。

さらに気体混合物としては、上記成分の少なくとも２種の成分を含むものがより好ましい。この場合、２種の成分としては、本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトによる吸着量の大きい成分と吸着量の小さい成分の組合せが好ましい。

気体混合物の組み合わせを例示すると、以下に限定されないが、二酸化炭素及び水からなる群より選ばれる少なくとも１種の成分と、酸素、窒素及びメタンからなる群より選ばれる少なくとも１種の成分とを主に含む気体混合物が挙げられる。

ゼオライトを吸着剤として使用されている工業プロセスの中には、再生工程を必要としない密閉系での乾燥（SF_6ガスの乾燥、複層ガラスの層間乾燥、冷媒の乾燥など）のような使用方法もあるが、多くの場合には再生して吸着剤として再利用する。

ＭＷＦ型ゼオライトに吸着された気体は、ゼオライトの細孔内に吸着された成分の脱着法（再生方式）の違いにより、熱再生（ＴＳＡ）法、圧力再生（ＰＳＡ）法、圧力温度スイング吸着（ＰＴＳＡ）法、置換法、パージ法又は上記方法の組み合わせなどの方法を用いて回収することができ、同時に前記ＭＷＦ型ゼオライトを再生することができる。すなわち、本実施形態のゼオライトの再生方法は、本実施形態の気体の分離方法によりＭＷＦ型ゼオライトに吸着した気体成分を脱着させて前記ＭＷＦ型ゼオライトを再生させる工程を含む。

本実施形態のＭＷＦ型ゼオライトの用途は、特に限定されるものではなく、例えば、各種ガス及び液などの分離剤、燃料電池などの電解質膜、各種樹脂成形体のフィラー、メンブランリアクター、あるいはハイドロクラッキング、アルキレーションなどの触媒、金属、金属酸化物などの担持用触媒担体、吸着剤、乾燥剤、洗剤助剤、イオン交換剤、排水処理剤、肥料、食品添加物、化粧品添加物等として用いることができる。

実施例

[0032] 以下に実施例等を挙げて本実施形態を更に詳細に説明するが、これらは例示的なものであり、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。当業者は、以下に示す実施例に様々な変更を加えて本実施形態として実施することができ、かかる変更は本実施形態の所定の要件を満たす限りにおいて、本発明の範囲に包含される。

[0033] 〔結晶構造解析〕

結晶構造解析は以下の手順で行った。

（１）各実施例及び比較例で得られた乾燥物を試料として、メノウ乳鉢で粉砕した。

（２）上記（１）の試料を粉末用無反射試料板上に均一に固定し、下記条件で結晶構造解析を行い、所定のピーク強度及び半値幅を測定した。

Ｘ線回折装置（ＸＲＤ）：リガク社製粉末Ｘ線回折装置「ＲＩＮＴ２５００型」（商品名）

Ｘ線源：Ｃｕ管球（４０ｋＶ、２００ｍＡ）

測定温度：２５℃

測定範囲：５～６０°（０．０２°／ｓｔｅｐ）

測定速度：０．２°／分

スリット幅（散乱、発散、受光）：１°、１°、０．１５ｍｍ

[0034] 〔ガス吸着等温線測定〕

ガス吸着等温線測定は以下の手順で行った。

（１）各実施例及び比較例で得られた焼成物を試料とし、１２ｍｍセル（Ｍ

ｉｃｒｏ　Ｍｅｒｉｔｉｃｓ社製）に０．２ｇ入れた。

（２）上記（１）のセルに入れた試料をＭｉｃｒｏ　Ｍｅｒｉｔｉｃｓ社製ガス吸着測定装置「３－Ｆｌｅｘ」（商品名）に設置し、２５０℃、０．００１ｍｍＨｇ以下で１２時間加熱真空脱気処理した。

（３）上記（２）の処理後のセルに入れた試料を２５℃の恒温循環水中に入れ、試料の温度が２５±０．２℃になった後、液化炭酸ガス（住友精化株式会社製、純度９９．９質量％以上）又はメタンガス（住友精化株式会社製、純度９９．０質量％以上）を用いて絶対圧０．２５～７６０ｍｍＨｇまで測定した。なお、上記測定中、圧力を経時的に測定し、その圧力変動が０．００１％／１０ｓｅｃ以下となったときに飽和吸着量に達したものと判定した。

[0035] 〔吸着選択率〕

ガス吸着等温線測定において、当該ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量をａ（ｃｍ^3／ｇ）とし、また、当該ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量をｂ（ｃｍ^3／ｇ）とするとき、ａをｂで除した値（ａ／ｂ）を吸着選択率として算出した。

[0036] 〔実施例１〕

水６２．０２ｇと水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ、和光純薬工業株式会社製）０．９１ｇとアルミン酸ナトリウム（$NaAlO_2$、和光純薬工業株式会社製）１．６４ｇを添加して溶解させ、水溶液を得た。この水溶液を１０℃で撹拌しながらコロイダルシリカ（Ｌｕｄｏｘ　ＡＳ－４０、Ｇｒａｃｅ社製）１０．６７ｇを１ｃｃ／ｍｉｎの速度で添加した。この溶液を１０℃で１時間撹拌した後、有機構造規定剤としてテトラエチルアンモニウムブロミド（東京化成工業株式会社製）１１．１５ｇを添加して混合し、１０℃で３時間撹拌することで混合ゲルを調製した。混合ゲルの組成は、$\alpha = SiO_2 / Al_2O_3 = 7.1$、$\beta = Na_2O / Al_2O_3 = 2.1$、$\gamma = H_2O / Al_2O_3 =$

３８０、δ＝ＯＨ⁻／ＳｉＯ$_2$＝０．３２、ε＝Ｒ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$＝５．３であった。混合ゲルをフッ素樹脂内筒の入った２００ｍＬのステンレス製オートクレーブに仕込み、上下撹拌回転数２０ｒｐｍで保持しながら１２５℃で７日間水熱合成し、生成物をろ過して１２０℃で乾燥した後、粉末状のゼオライトを得た。

得られたゼオライトのＸＲＤスペクトルを図１に示す。スペクトルより、得られたゼオライトがＭＷＦ型ゼオライトであることを確認した。さらに、他のゼオライトや非晶質シリカアルミナなどに由来するピークが見られなかったことから、高純度のＭＷＦ型ゼオライトであると評価した。ＸＲＤパターンから得られるピーク強度比については、Ｂ／Ａ＝０．７９であり、Ｃ／Ａ＝０．４４であり、ピーク半値幅については、Ａは０．１８ｄｅｇ、Ｂは０．１９ｄｅｇ、Ｃは０．２２ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＣＯ$_2$及びＣＨ$_4$の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、ＣＯ$_2$：６６．８ｃｍ^3／ｇ、ＣＨ$_4$：０．２ｃｍ^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は２７８であった。

[0037] 〔実施例２〕

水酸化ナトリウムの量を０．７２ｇとし、混合ゲルの組成比をβ＝Ｎａ$_2$Ｏ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$＝１．９、δ＝ＯＨ⁻／ＳｉＯ$_2$＝０．２５とした以外、実施例１と同様にしてゼオライトを合成した。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．８０であり、Ｃ／Ａ＝０．４２であり、ピーク半値幅については、Ａは０．１９ｄｅｇ、Ｂは０．１９ｄｅｇ、Ｃは０．２３ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＣＯ$_2$及びＣＨ$_4$の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、ＣＯ$_2$：６７．４ｃｍ^3／ｇ、ＣＨ$_4$：０．３ｃｍ^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は２２５であった。

[0038] 〔実施例３〕

テトラエチルアンモニウムブロミドの量を１７．５０ｇとし、混合ゲルの組成比をε＝Ｒ／$Ａｌ_2Ｏ_3$＝８．３とした以外、実施例２と同様にしてゼオライトを合成した。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．６５であり、Ｃ／Ａ＝０．３７であり、ピーク半値幅については、Ａは０．２０ｄｅｇ、Ｂは０．２２ｄｅｇ、Ｃは０．２７ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトの$ＣＯ_2$及び$ＣＨ_4$の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、$ＣＯ_2$：７２．７$ｃｍ^3$／ｇ、$ＣＨ_4$：０．５$ｃｍ^3$／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は１４５であった。

[0039] 〔実施例４〕

水の量を６１．３９ｇ、コロイダルシリカの量を１１．７２ｇとし、混合ゲルの組成比をα＝$ＳｉＯ_2$／$Ａｌ_2Ｏ_3$＝７．８、δ＝$ＯＨ^-$／$ＳｉＯ_2$＝０．２９とした以外、実施例１と同様にしてゼオライトを合成した。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．７７であり、Ｃ／Ａ＝０．５１であり、ピーク半値幅については、Ａは０．２２ｄｅｇ、Ｂは０．２５ｄｅｇ、Ｃは０．２８ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトの$ＣＯ_2$及び$ＣＨ_4$の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、$ＣＯ_2$：７０．６$ｃｍ^3$／ｇ、$ＣＨ_4$：０．７$ｃｍ^3$／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は１０１であった。

[0040] 〔実施例５〕

実施例１で得られたゼオライト粉末を電気炉（ヤマト科学株式会社製、ＦＰ４１０）に入れ、空気下において４５０℃で２４時間焼成した。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．６５であり、Ｃ／Ａ＝０．１４であり、ピーク半値幅については、Ａは０．２６ｄｅｇ、Ｂは０．２８ｄｅｇ、Ｃは０．５２ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトの$ＣＯ_2$及び$ＣＨ_4$の吸着等温線を測定すると

、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、CO_2：４３．５ｃｍ^3／ｇ、CH_4：０．５ｃｍ^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は８９であった。

[0041]〔比較例１〕

水２０．００ｇと水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ、和光純薬工業株式会社製）１．５２ｇと有機構造規定剤としてテトラエチルアンモニウムブロミド（東京化成工業株式会社製）１１．１５ｇを混合したものと、水４２．００ｇと水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$、Ａｌｄｒｉｃｈ社製）１．９４ｇとコロイダルシリカ（Ｌｕｄｏｘ　ＡＳ－４０、Ｇｒａｃｅ社製）１０．６７ｇを混合したものを混合し、２８℃で２４時間撹拌することで混合ゲルを調製した。混合ゲルの組成は、$\alpha = SiO_2/Al_2O_3 = 7.1$、$\beta = Na_2O/Al_2O_3 = 1.9$、$\gamma = H_2O/Al_2O_3 = 380$、$\delta = OH^-/SiO_2 = 0.54$、$\varepsilon = R/Al_2O_3 = 5.3$であった。混合ゲルを撹拌しながら１２５℃で７日間水熱合成し、生成物をろ過して１２０℃で乾燥した後、粉末状のゼオライトを得た。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．５６であり、Ｃ／Ａ＝０．３０であり、ピーク半値幅については、Ａは０．２１ｄｅｇ、Ｂは０．２２ｄｅｇ、Ｃは０．４２ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのCO_2及びCH_4の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、CO_2：７８．４ｃｍ^3／ｇ、CH_4：３．６ｃｍ^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は２２であった。

[0042]〔比較例２〕

水６９．７６ｇと水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ、和光純薬工業株式会社製）０．８５ｇとアルミン酸ナトリウム（$NaAlO_2$、和光純薬工業株式会社製）１．６４ｇを添加して溶解させ、水溶液を得た。この水溶液を２８℃で撹拌しながらコロイダルシリカ（Ｌｕｄｏｘ　ＡＳ－４０、Ｇｒａｃｅ社製）１３．５３ｇを１ｃｃ／ｍｉｎの速度で添加した。この溶液を２８℃で１

時間撹拌した後、有機構造規定剤としてテトラエチルアンモニウムブロミド（東京化成工業株式会社製）３９．３６ｇを添加して混合し、２８℃で３時間撹拌することで混合ゲルを調製した。混合ゲルの組成は、α＝SiO_2／Al_2O_3＝９．０、β＝Na_2O／Al_2O_3＝３．１、γ＝H_2O／Al_2O_3＝４２８、δ＝OH^-／SiO_2＝０．４７、ε＝Ｒ／Al_2O_3＝１８．７であった。混合ゲルを撹拌しながら１２５℃で７日間水熱合成し、生成物をろ過して１２０℃で乾燥した後、粉末状のゼオライトを得た。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．８８であり、Ｃ／Ａ＝０．５５であり、ピーク半値幅については、Ａは０．４５ｄｅｇ、Ｂは０．３６ｄｅｇ、Ｃは０．６３ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのCO_2及びCH_4の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、CO_2：６５．３cm^3／ｇ、CH_4：６．５cm^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は１０であった。

[0043] 〔比較例３〕

混合ゲルの調製温度を５０℃とした以外、実施例１と同様にしてゼオライトを合成した。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．８６であり、Ｃ／Ａ＝０．５９であり、ピーク半値幅については、Ａは０．２８ｄｅｇ、Ｂは０．２４ｄｅｇ、Ｃは０．３０ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのCO_2及びCH_4の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、CO_2：７０．０cm^3／ｇ、CH_4：４．９cm^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は１４であった。

[0044] 〔比較例４〕

原料の添加順を水とアルミン酸ナトリウム（$NaAlO_2$、和光純薬工業株式会社製）とテトラブチルアンモニウムブロミド（東京化成工業株式会社製）を混合した溶液に、コロイダルシリカ（Ｌｕｄｏｘ　ＡＳ－４０、Ｇｒａ

ｃｅ社製）と水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ、和光純薬工業株式会社製）を添加するとした以外、実施例１と同様にしてゼオライトを合成した。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのＸＲＤパターンから、Ｂ／Ａ＝０．６０であり、Ｃ／Ａ＝０．３４であり、ピーク半値幅については、Ａは０．２０ｄｅｇ、Ｂは０．２１ｄｅｇ、Ｃは０．２４ｄｅｇであった。

得られたＭＷＦ型ゼオライトのCO_2及びCH_4の吸着等温線を測定すると、２５℃、７６０ｍｍＨｇでの吸着量はそれぞれ、CO_2：９．２ｃｍ^3／ｇ、CH_4：１．６ｃｍ^3／ｇであり、吸着選択率（ａ／ｂ）は６であった。

[0045] [表1]

	原料の組成比					混合ゲルの調製温度(℃)	ピーク強度比		半値幅(deg.)			ガス吸着等温線測定		吸着選択率
番号	α	β	γ	δ	ε		B/A	C/A	A	B	C	CO_2吸着量(cm^3/g)	CH_4吸着量(cm^3/g)	
実施例1	7.1	2.1	380	0.32	5.3	10	0.79	0.44	0.18	0.19	0.22	66.8	0.2	278
実施例2	7.1	1.9	380	0.25	5.3	10	0.80	0.42	0.19	0.19	0.23	67.4	0.3	225
実施例3	7.1	1.9	380	0.25	8.3	10	0.65	0.37	0.20	0.22	0.27	72.7	0.5	145
実施例4	7.8	2.1	380	0.29	5.3	10	0.77	0.51	0.22	0.25	0.28	70.6	0.7	101
実施例5	7.1	2.1	380	0.32	5.3	10	0.65	0.14	0.26	0.28	0.52	43.5	0.5	89
比較例1	7.1	1.9	380	0.54	5.3	28	0.56	0.30	0.21	0.22	0.42	78.4	3.6	22
比較例2	9.0	3.1	428	0.47	18.7	28	0.88	0.55	0.45	0.36	0.63	65.3	6.5	10
比較例3	7.1	2.1	380	0.32	5.3	50	0.86	0.59	0.28	0.24	0.30	70.0	4.9	14
比較例4	7.1	2.1	380	0.32	5.3	10	0.60	0.34	0.20	0.21	0.24	9.2	1.6	6

[0046] 表１中におけるα～εは次のモル比を表す。

α＝SiO_2／Al_2O_3、

β＝（$M1_2O$＋$M2O$）／Al_2O_3、

γ＝H_2O／Al_2O_3、

δ＝OH^-／SiO_2、

ε＝Ｒ／Al_2O_3　　（Ｒは有機構造規定剤を表す。）

また、表１中におけるＢ／Ａ及びＣ／Ａは次のように求められる。

Ｂ／Ａ＝（２θ＝１３．８°付近のピーク強度）／（２θ＝１１．１°付近のピーク強度）

Ｃ／Ａ＝（２θ＝５１．６°付近のピーク強度）／（２θ＝１１．１°付近のピーク強度）

産業上の利用可能性

[0047] 本発明に係るＭＷＦ型ゼオライトは、各種ガス及び液などの分離剤、燃料電池などの電解質膜、各種樹脂成形体のフィラー、メンブランリアクター、

あるいはハイドロクラッキング、アルキレーションなどの触媒、金属、金属酸化物などの担持用触媒担体、吸着剤、乾燥剤、洗剤助剤、イオン交換剤、排水処理剤、肥料、食品添加物、化粧品添加物等として産業上利用の可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝１１．１及び１３．８°付近のピーク高さをそれぞれＡ及びＢとしたとき、０．６３≦Ｂ／Ａ≦０．８０を満たす、ＭＷＦ型ゼオライト。

[請求項2] Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝５１．６°付近のピーク高さをＣとしたとき、０．３６≦Ｃ／Ａ≦０．５２を満たす、請求項１に記載のＭＷＦ型ゼオライト。

[請求項3] Ｘ線回折により得られるピークにおいて、２θ＝１１．１°付近のピークの半値幅が０．３１以下を満たす、請求項１又は２に記載のＭＷＦ型ゼオライト。

[請求項4] ＭＷＦ型ゼオライトであって、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量をａ（ｃｍ^3／ｇ）とし、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量をｂ（ｃｍ^3／ｇ）とするとき、前記ａを前記ｂで除した値が２３以上である、ＭＷＦ型ゼオライト。

[請求項5] ＭＷＦ型ゼオライトであって、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及び二酸化炭素を２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトの二酸化炭素飽和吸着量ａが１０ｃｍ^3／ｇ以上であり、

前記ＭＷＦ型ゼオライト及びメタンを２５℃、７６０ｍｍＨｇの系に置いた場合に測定される当該ＭＷＦ型ゼオライトのメタン飽和吸着量ｂが３．５ｃｍ^3／ｇ以下である、ＭＷＦ型ゼオライト。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法であって、

珪素を含むシリカ源と、アルミニウムを含むアルミ源と、アルカリ

金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）から選ばれる少なくとも１種を含むアルカリ金属源と、水と、を含有する混合ゲルの調製工程を含み、

前記混合ゲルにおける各成分のモル比を、前記珪素、アルミニウム、アルカリ金属（Ｍ１）及びアルカリ土類金属（Ｍ２）については各元素の酸化物として算出するとき、下記式（１）、（２）、（３）及び（４）で表されるモル比α、β、γ、δが、５．０≦α≦１２、１．３≦β≦３．２、１００≦γ≦３０００及び０．１０≦δ≦０．６０を満たす、ＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

$\alpha = SiO_2 / Al_2O_3$ （１）

$\beta = (M1_2O + M2O) / Al_2O_3$ （２）

$\gamma = H_2O / Al_2O_3$ （３）

$\delta = OH^- / SiO_2$ （４）

[請求項7] 前記混合ゲルが、さらに有機構造規定剤Ｒを含み、

下記式（５）で表されるモル比εが、２．００≦ε≦５０を満たす、請求項６に記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

$\varepsilon = R / Al_2O_3$ （５）

[請求項8] 水熱合成温度が１００℃～１７０℃である水熱合成工程をさらに含む、請求項６又は７のいずれか１項に記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

[請求項9] 焼成温度が３００℃以上５５０℃未満である焼成工程をさらに含む、請求項６～８のいずれか１項に記載のＭＷＦ型ゼオライトの製造方法。

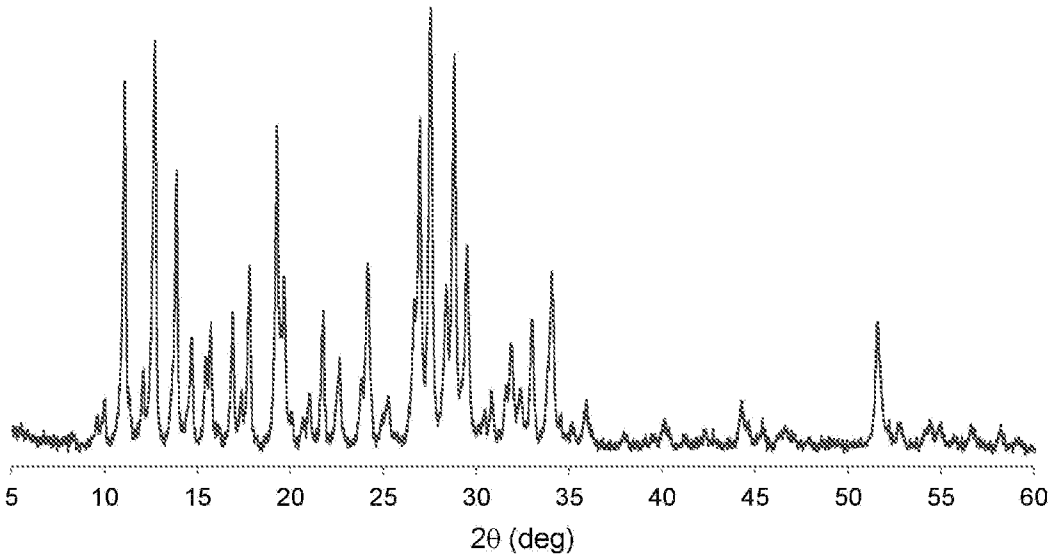
[請求項10] 請求項１～５のいずれか１項に記載のＭＷＦ型ゼオライトに複数の気体成分からなる気体混合物を接触させ、前記気体混合物から、前記ＭＷＦ型ゼオライトによる吸着量の大きい気体成分を前記ＭＷＦ型ゼオライトに吸着させて分離する工程を含む、気体の分離方法。

[請求項11] 前記気体混合物が、二酸化炭素、水素、酸素、窒素、メタン、エタ

ン、エチレン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、六フッ化硫黄、ヘリウム、一酸化炭素、一酸化窒素及び水よりなる群から選ばれる少なくとも２種の気体成分を含む、請求項１０に記載の気体の分離方法。

[請求項12] 請求項１０又は１１に記載の気体の分離方法によりＭＷＦ型ゼオライトに吸着した気体成分を脱着させて前記ＭＷＦ型ゼオライトを再生させる工程を含む、ＭＷＦ型ゼオライトの再生方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/023095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B39/48(2006.01)i, *B01D53/04*(2006.01)i, *B01J20/18*(2006.01)i, *B01J20/28*(2006.01)i, *B01J20/30*(2006.01)i, *B01J20/34*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B39/48, B01D53/04, B01J20/18, B01J20/28, B01J20/30, B01J20/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PENG GUO, et al., A zeolite family with expanding structural complexity and embedded isoreticular structures, Nature, 2015.08.06, Vol.524	1-12
A	US 4247416 A (MOBIL OIL CORP., FAIRFAX, VA.), 27 January 1981 (27.01.1981), & EP 15702 A1	1-12
T,A	JUNG GI MIN, et al., Zeolites ZSM-25 and PST-20:Selective Carbon Dioxide Adsorbents at High Pressures, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 2017.12.04, 121, 3404-3409	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 July 2017 (27.07.17)	15 August 2017 (15.08.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２３０９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B39/48(2006.01)i, B01D53/04(2006.01)i, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B39/48, B01D53/04, B01J20/18, B01J20/28, B01J20/30, B01J20/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	PENG GUO, et al., A zeolite family with expanding structural complexity and embedded isoreticular structures, Nature, 2015.08.06, Vol.524	1-12
A	US 4247416 A (MOBIL OIL CORPORATION, FAIRFAX, VA.) 1981.01.27, & EP 15702 A1	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０７．２０１７	国際調査報告の発送日 １５．０８．２０１７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４６６５ 塩谷　領大 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｔ，Ａ	JUNG GI MIN, et al., Zeolites ZSM-25 and PST-20:Selective Carbon Dioxide Adsorbents at High Pressures, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 2017.12.04, 121, 3404-3409	1-12