(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2015-124094
(P2015-124094A)
(43)公開日　平成27年7月6日(2015.7.6)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01B 39/02	(2006.01)	C01B	39/02	4G073

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2013-267245 (P2013-267245)
(22)出願日　平成25年12月25日 (2013.12.25)

(71)出願人　390016090
ユニオン昭和株式会社
東京都港区港南一丁目８番４０号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100149250
弁理士　山下　耕一郎
(72)発明者　杉田　修一
東京都港区港南一丁目８番４０号　ユニオン昭和株式会社内

Ｆターム(参考)　4G073 BA57 BA63 BD21 CZ02 CZ05 FA10 FB30 FD03 FD22 GA03 GA11 GA40

(54)【発明の名称】ゼオライト微粒粉末の製造方法及びゼオライト微粒粉末

(57)【要約】
【課題】本発明は、結晶性を保持しながら、小さな粒子径を有し、液体媒体中に容易に再分散可能な微粒ゼオライトの製造方法、微粒ゼオライトを提供する。
【解決手段】下記工程（１）及び（２）を有するゼオライト微粒粉末の製造方法、及び、有機物質の含有量が０．１質量％以下である、体積平均粒子径d_{90}が１．５μｍ以下のゼオライト微粒粉末。
工程（１）：ゼオライトを液体媒体中で湿式粉砕してゼオライトスラリーを得る工程
工程（２）：工程（１）で得られたゼオライトスラリーをスプレードライ法で乾燥し、ゼオライト微粒粉末を得る工程
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記工程（１）及び（２）を有するゼオライト微粒粉末の製造方法。
工程（１）：ゼオライトを液体媒体中で湿式粉砕してゼオライトスラリーを得る工程
工程（２）：工程（１）で得られたゼオライトスラリーをスプレードライ法で乾燥し、ゼオライト微粒粉末を得る工程
【請求項２】
前記スプレードライ法で、前記ゼオライトスラリーを多流体ノズルから噴出する、請求項１に記載のゼオライト微粒粉末の製造方法。
【請求項３】
前記ゼオライト微粒粉末の体積平均粒子径d_{90}が１．５μｍ以下である、請求項１又は２に記載のゼオライト微粒粉末の製造方法。
【請求項４】
有機物質の含有量が０．１質量％以下である、体積平均粒子径d_{90}が１．５μｍ以下のゼオライト微粒粉末。
【請求項５】
前記有機物質の含有量が０．０４質量％以下である、請求項４に記載のゼオライト微粒粉末。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ゼオライト微粒粉末の製造方法及びゼオライト微粒粉末に関する。
【背景技術】
【０００２】
一般にサブミクロンパウダーの製造方法には、ボトムアップ法及びトップダウン法の２つのアプローチがある。ボトムアップ法とは、合成時の条件制御によりサブミクロンパウダーを合成する方法である。一方、トップダウン法とは、一般の合成法で得られた粒径１ミクロン以上のパウダーを粉砕してサブミクロンパウダーを得る方法である。
【０００３】
ボトムアップ法によるゼオライトのサブミクロンパウダーの製造方法では、小粒径の結晶を得るには合成条件を低濃度及び長時間にする必要があり、事実上経済的な生産効率を得ることが困難であった。また、特殊な有機化合物を用いて結晶核の発生や結晶成長を制御する方法も検討されているが、有機化合物の使用コストや合成後の有機化合物の除去に必要な工程が必要であり、安価な合成法にはなり得なかった。
【０００４】
一方、トップダウン法によるゼオライトのサブミクロンパウダーの製造方法では、ゼオライトを乾式粉砕すると、粉砕とともに結晶破壊が起こりゼオライトの性能が低下するが、例えば、非特許文献１のようなビーズミルによる湿式粉砕によれば、結晶性を維持しつつ、ゼオライトのサブミクロン化が可能である。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】T. Wakihara et.al. ACS Appl.Mater. Interfaces, 2, 2075(2010)
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、湿式分散により得られた微粒ゼオライトをパウダーとして使用するには濾過乾燥する必要があり、粒子径が小さいゆえ濾過装置の目詰まり、製品ロス、乾燥時の二次凝集による粒子径の増大等の課題があった。粒子径が数ミクロンの合成ゼオライトは市販されているが、粒子径がサブミクロン（平均粒子径が１ミクロン以下）のゼオライト

は、粒子径が小さくなることで二次凝集する等の問題があった。
そこで本発明は、結晶性を保持しながら、小さな粒子径を有し、液体媒体中に容易に再分散可能な微粒ゼオライトの製造方法、微粒ゼオライトを提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、湿式粉砕したゼオライトスラリーをスプレードライ法により乾燥することで、凝集体を形成するものの、使用時には容易に凝集体が分散し、液体媒体中に容易に再分散するゼオライト微粒粉末が得られることを見出した。
すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔５〕に関する。
〔１〕　下記工程（１）及び（２）を有するゼオライト微粒粉末の製造方法。
工程（１）：ゼオライトを液体媒体中で湿式粉砕してゼオライトスラリーを得る工程
工程（２）：工程（１）で得られたゼオライトスラリーをスプレードライ法で乾燥し、ゼオライト微粒粉末を得る工程
〔２〕　前記スプレードライ法で、前記ゼオライトスラリーを多流体ノズルから噴出する、〔１〕に記載のゼオライト微粒粉末の製造方法。
〔３〕　前記ゼオライト微粒粉末の体積平均粒子径d_{90}が１．５μｍ以下である、〔１〕又は〔２〕に記載のゼオライト微粒粉末の製造方法。
〔４〕　有機物質の含有量が０．１質量％以下である、体積平均粒子径d_{90}が１．５μｍ以下のゼオライト微粒粉末。
〔５〕　前記有機物質の含有量が０．０４質量％以下である、〔４〕に記載のゼオライト微粒粉末。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、結晶性を保持しながら、小さな粒子径を有し、液体媒体中に容易に再分散可能な微粒ゼオライトの製造方法、微粒ゼオライトを提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
［ゼオライト微粒粉末の製造方法］
本発明のゼオライト微粒粉末の製造方法は、下記工程（１）及び（２）を有する。
工程（１）：ゼオライトを液体媒体中で湿式粉砕してゼオライトスラリーを得る工程
工程（２）：工程（１）で得られたゼオライトスラリーをスプレードライ法で乾燥し、ゼオライト微粒粉末を得る工程
このように湿式粉砕（工程（１））とスプレードライ法（工程（２））を組み合わせることで、結晶性を保持しながら、小さな粒子径を有し、液体媒体中に容易に再分散可能な微粒ゼオライトが得られる。
本発明に用いる原料及び各工程について、以下に詳細に説明する。
【００１０】
＜ゼオライト＞
本発明において用いられるゼオライトは、特に制限されるものではないが、フォージャサイト、Ａ型ゼオライト、Ｌ型ゼオライト、ゼオライトβ、モルデナイト、チャバサイト、フェリエライト、クリノプチロライト、ＺＳＭ－５型ゼオライト、ＺＳＭ－１１型ゼオライト、ＺＳＭ－２２型ゼオライト、ＺＳＭ－４８型ゼオライトが挙げられる。なお、フォージャサイトとしては、Ｘ型ゼオライト、Ｙ型ゼオライト、超安定化Ｙ型ゼオライト（Ｕｌｔｒａ　Ｓｔａｂｌｅ　Ｙ；ＵＳＹ）が挙げられる。ゼオライトは、天然であっても、合成であってもよい。これらの中でも、Ａ型ゼオライト、Ｘ型ゼオライト、ＺＳＭ－５型ゼオライト、Ｙ型ゼオライトが好ましい。
【００１１】
本発明に用いるゼオライトのシリカ／アルミナ比は、特に制限はないが、通常ゼオライトの種類によりその値が決定される。例えば、２～１０００が好ましく、２～９００がより好ましく、２～８００が更に好ましい。

【００１２】
本発明に使用するゼオライトの有効細孔径は、例えば、３～２０Åが好ましく、３～１５Åがより好ましく、３～１０Åが更に好ましい。有効細孔径は、定容量式ガス吸着法により測定される細孔径である。前記定容量式ガス吸着法に使用する吸着ガスとしては、N_2、CO_2、CH_4、H_2等が挙げられる。
本発明に使用するゼオライトの比表面積は、特に制限されないが、２００m^2／ｇ以上が好ましく、２５０m^2／ｇ以上がより好ましく、３００m^2／ｇ以上がより好ましく、４００m^2／ｇ以上が更に好ましい。なお、比表面積の上限は特に制限されないが、例えば、１０００m^2／ｇである。なお、比表面積は窒素吸着ＢＥＴ法（なお、有効細孔径３Å以下のゼオライトはヘリウム吸着ＢＥＴ法）により求められる。
【００１３】
ゼオライトは一般に金属カチオン又はプロトンを含有する。本発明に使用されるゼオライトの含有金属は任意の金属を用いることができ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属が挙げられ、より具体的には、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、亜鉛等が挙げられる。
【００１４】
ゼオライトを有機物の吸着に用いる観点からは疎水化処理したゼオライトを用いることが好ましい。疎水化処理としては、例えば、ゼオライトとテトラアルコキシシラン等のシラン化合物を接触させる方法が挙げられる。
【００１５】
原料ゼオライトの体積平均粒子径d_{90}は１．０～２００μｍが好ましく、１．０～１００μｍがより好ましく、１．０μｍ～５０μｍがさらに好ましい。
【００１６】
＜液体媒体＞
湿式粉砕に用いる液体媒体としては水系液体媒体、非水系液体媒体いずれも用いることができるが、粉砕効率の観点からは水系液体媒体が好ましい。水系液体媒体としては、水、並びに、アルコール、アセトン等ケトン類等の水溶性有機液体媒体が挙げられる。これらの中でも、水が好ましい。液体媒体として、水単独で用いることができるが、必要に応じて水と水溶性有機液体媒体を混合して使用することもできる。それにより粉砕後の乾燥効率を上げられる場合がある。
また水を用いず、有機液体媒体単独あるいは混合物を粉砕用液体媒体として用いることもできる。その場合の有機液体媒体としてはメタノール、エタノール、１－プロパノール等のアルコール類、アセトン、ＭＩＢＫ等のケトン類、トルエン等の炭化水素類等が挙げられる。
【００１７】
＜工程（１）＞
工程（１）では、ゼオライトを液体媒体中で湿式粉砕してゼオライトスラリーを得る。ゼオライトを湿式粉砕することで、ゼオライトの結晶性を維持しながら、小さな粒子径の粉末を得ることができる。
湿式粉砕に用いる粉砕機は、例えば、ビーズミル、アトライター、サンドミル、ボールミル等のメディア型粉砕機が挙げられる。これらの中でも、ゼオライトを微粉末化する観点から、好ましくはビーズミルである。
ビーズミルの市販品としては、スターミル（商品名、アシザワ・ファインテック株式会社製、循環式粉砕機）が挙げられる。
【００１８】
ビーズミルに用いるビーズの材質としては、チタニア、アルミナ、ジルコニアなどが挙げられるが、これらの中でも好ましくはジルコニアである。
使用するビーズの径は、好ましくは１００～６００μｍ、より好ましくは１５０～５００μｍ、更に好ましくは２００～４００μｍである。
ビーズミルのベッセル内に対するビーズの充填率は、好ましくは４０～９０容量％、よ

り好ましくは５０～８０容量％、更に好ましくは６０～７５容量％である。
ビーズミルのベッセル内の回転速度は、好ましくは１０００～６０００ｒｐｍ、より好ましくは１５００～５０００ｒｐｍ、更に好ましくは２０００～４０００ｒｐｍである。
ビーズミルによる粉砕処理時間は、通常３０分～４８時間、好ましくは１～２４時間、より好ましくは３～１２時間である。
【００１９】
湿式粉砕におけるゼオライトの量は、結晶性維持のため、ゼオライト及び液体媒体の合計量に対して、好ましくは１～７０質量％、より好ましくは２０～６０質量％、更に好ましくは３０～５０質量％である。
湿式粉砕後のスラリー中のゼオライト粉末の体積平均粒子径d_{90}は、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは１．５μｍ以下、更に好ましくは１．０μｍ以下、更により好ましくは０．９μｍ以下である。また、当該体積平均粒子径d_{90}は、生産性のため、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．３μｍ以上、更に好ましくは０．５μｍ以上である。
スラリー中の体積平均粒子径d_{90}の測定方法は実施例に記載の方法による。
【００２０】
＜工程（２）＞
工程（２）では、工程（１）で得られたゼオライトスラリーをスプレードライ法で乾燥し、ゼオライト微粒粉末を得る。
【００２１】
スプレードライ法は、例えば、好ましくは多流体ノズルを用いる方法であり、より好ましくは気体とスラリーの流体を混合する多流体ノズルを用いる方法であり、更に好ましくは２流体からなる気体と２流体からなるスラリーの流体を混合する４流体ノズルを用いる方法である。
スプレードライ法により乾燥する装置の市販品としては、藤崎電機株式会社製、四流体ノズル型噴霧乾燥装置が挙げられる。
【００２２】
スプレードライ法における乾燥温度（入口温度）は、液体媒体中への再分散可能性のため、好ましくは１００～４００℃であり、好ましくは１２０～３００℃であり、好ましくは１５０～２５０℃である。
温度が低すぎると乾燥が不十分となり、取得したゼオライトパウダーの水あるいは有機液体媒体の残存量が多くなりすぎることがある。また温度が高すぎると、エネルギー効率上好ましくないうえ、ゼオライトの二次凝集が起こることがある。
気体とスラリーの流体を用いる方法においては、以下の給気風量、エア流量、送液流量が好ましい。
給気風量は、好ましくは０．１～１０m^3／分であり、より好ましくは０．３～５m^3／分であり、更に好ましくは０．５～３m^3／分である。
エア流量は、生産性のため、好ましくは１～１００Ｌ／分、より好ましくは１０～８０Ｌ／分、更に好ましくは２０～６０Ｌ／分である。
【００２３】
送液流量は、水系液体媒体中への再分散可能性のため、好ましくは１～１００ｍｌ／分、より好ましくは１０～８０ｍｌ／分、更に好ましくは１５～６０ｍｌ／分である。前記送液流量とはスラリーの流量を意味する。
【００２４】
スラリー中のゼオライト粉末の含有量は、乾燥の容易性のため、ゼオライト及び水系液体媒体の合計量に対して、好ましくは１～７０質量％、より好ましくは２０～６０質量％、更に好ましくは３０～５０質量％である。
【００２５】
スプレードライ法で乾燥するスラリー中のゼオライト粉末の体積平均粒子径d_{90}の好適範囲は、上記湿式粉砕後のスラリー中の体積平均粒子径d_{90}と同様である。

【００２６】
［ゼオライト微粒粉末］
上記工程（１）及び工程（２）を経ることで、液体媒体中に容易に再分散可能なゼオライト微粒粉末が得られる。
ゼオライト微粒粉末の体積平均粒子径d_{90}は、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは１．５μｍ以下、更に好ましくは１．０μｍ以下、更により好ましくは０．９μｍ以下である。また、体積平均粒子径d_{90}は、生産性のため、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．３μｍ以上、更に好ましくは０．５μｍ以上である。
ゼオライト微粒粉末には、１．０μｍ以上の粗大粒子は含まれていないことが好ましい。
ゼオライト微粒粉末の粒度分布のピークの極大値は、１つであることが好ましい。
得られたゼオライト微粒粉末の体積平均粒子径d_{90}の測定方法、並びに１．０μｍ以上の粗大粒子及び粒度分布のピークの極大値の確認方法は実施例に記載の粒子径測定方法による。
【００２７】
本発明の製造方法により得られるゼオライト微粒粉末は、上記の体積平均粒子径d_{90}を有しつつ、有機物質を実質的に含有しないことが好ましい。
ゼオライト微粒粉末中の有機物質の含有量は、好ましくは０．１質量％以下、より好ましくは０．０４質量％以下、更に好ましくは０．０１５質量％以下である。また当該含有量は、生産性のため、好ましくは０．００１質量％以上、より好ましくは０．００３質量％以上、更に好ましくは０．００５質量％以上である。
有機物質の含有量の測定方法は、実施例に記載の方法による。
【００２８】
本発明のゼオライト微粒粉末は、平均粒子径が小さく、液体媒体に容易に再分散可能である。また従来の平均粒子径が１ミクロン以上の粉末と比べて表面積が大きくなるため、吸着速度が大きくなる。したがって、溶媒中での触媒調整や溶媒の脱水、不純物吸着、イオン交換等を効率よく行うことができる。また、ポリエチレン等の樹脂、紙や不織布等への分散を効率的に行うことも可能なうえ、厚みの小さいフィルム材料や電子材料等へ添加する場合にも好適に用いられる。
また、本発明のゼオライト微粒粉末によれば、粉末中に含まれる有機物質の含有量が極めて少ないため、有機物質の混入を避けるべき用途において特に好ましく用いられる。
【実施例】
【００２９】
実施例において、各評価及び測定は以下の方法により行なった。
【００３０】
［結晶性評価方法］
ゼオライトの結晶性は、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）により測定した。ゼオライトパウダーサンプルを２００℃で３０分予備乾燥した後、Ｘ線回折測定を行った。原料ゼオライトパウダーのピーク面積を１００％としてし、結晶性を求めた。
【００３１】
［粒子径測定方法］
ゼオライトの粒度分布は、マイクロトラック測定装置を用いて測定を行った。ゼオライトパウダー小さじ一杯を５０ｍｌのイオン交換水に加え、ホモジナイザーで３分間分散させ、分散されたサンプルを少量マイクロトラック測定装置にセットし、粒度分布を測定した。
なお、ゼオライトのスラリーの場合は、スラリーを溶媒（水スラリーのときはイオン交換水）で希釈して、固形分４質量％のスラリーとした後、パウダーの場合と同様ホモジナイザー処理後、測定した。
【００３２】
［有機物質の含有量測定］

ゼオライトに含まれる有機物質の含有量を、金属中炭素分析装置を用いて測定した。測定ボートにサンプル粉末０．５ｇと助燃剤のスズ粉０．３ｇを入れ、１２５０℃に加熱した装置にセットし、酸素ガスを供給して燃焼させ、発生した一酸化炭素及び二酸化炭素を定量し、ゼオライト中の有機物質の含有量（炭素原子含有量：質量％）を求めた。

【００３３】

製造例１：工程（１）［サブミクロンゼオライトの製造（湿式粉砕）］

体積平均粒子径d_{90}が１２．７μｍのゼオライト３Ａの粉末を、４０質量％の水スラリーとして、アシザワ・ファインテック社製、スターミルを用いて粉砕した。

粉砕用のビーズはジルコニア製を用いた。１０分ごとにスラリーの一部をサンプリングして粒子径を測定したところ、５０分後にd_{90}が１．０μｍ以下となったので、６０分で粉砕を終了した。得られた水スラリーの体積平均粒子径d_{90}を上記の方法にて測定したところ０．７８μｍであった。

【００３４】

製造例２、３

ゼオライト３Ａの粉末を、Ｙ型ゼオライト（ＵＯＰ社製Ｙ型ゼオライト）、ＺＳＭ型ゼオライト（ＵＯＰ社製ＺＳＭ－５型ゼオライト）とした以外は、製造例１と同様の条件で粉砕を行なって、製造例２，３の水スラリーを得た。用いたゼオライト及び得られた水スラリーの特性を表１に示す。

【００３５】

【表１】

表１

	製造例１	製造例２	製造例３
ゼオライト種	３Ａ	Ｙ型	ＺＳＭ
スラリー濃度	４０質量％	４０質量％	４０質量％
粉砕前粒子径 d_{90}（μｍ）	１２．６	１１．６	４．２
粉砕後粒子径 d_{90}（μｍ）	０．７８	０．７５	０．６０
結晶性（％）	８５	８０	７８

【００３６】

実施例１：工程（２）〔乾燥〕

上記製造例１で得られたゼオライトの水スラリーをスプレードライ法により乾燥した。

なお、スプレードライは藤崎電機社製四流体ノズル型噴霧乾燥装置を用い、入り口温度２００℃、給気風量０．９８m^3／分、ノズルエア圧力０．６ＭＰａ、エア流量４０Ｌ／分、送液流量２５ｍｌ／分で行った。ゼオライトがほぼ定量的に乾燥装置のバグフィルターにトラップされた。

得られた粉末を電子顕微鏡で観察したところ、凝集を起こし、球形になっていたものの、上記に示した方法により粒子径を測定したところ、容易に凝集が解け、１．０μｍ以上の粒子は存在していなかった。また、粒度分布のピークの極大値は一つであった。各種評価を行って、その結果を表２に示した。

【００３７】

実施例２及び３

表２に示すスラリーを用いた以外は、実施例１と同様にして実施例２及び３を行った。

各種評価を行って、その結果を表２に示した。

【００３８】

比較例１

上記製造例１で得られた粉砕後の水スラリーを濾過したところ、目詰まりを起こし、濾過できなかった。

比較例２

上記製造例１で得られた水スラリーをバットに空け、２００℃で２時間乾燥させた。

得られたパウダーは凝集を起こし、一部固まっていた。粒子径を測定したところ、一部数ミクロン以上の粒子が発生していた。

【００３９】

【表２】

表２

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
条件	スラリー	製造例1	製造例2	製造例3	製造例1	製造例1
	乾燥法	スプレードライ法	スプレードライ法	スプレードライ法	－	バット乾燥
評価結果	結晶性（%）	85	80	78	85	85
	平均粒子径 d_{90}（μm）	0.82	0.80	0.61	※1	※1
	有機物の含有量（質量%）	0.033	0.013	0.076	－	－

※１　粒度分布のピークの極大値が２つとなり、一旦粉砕されたゼオライト粒子の一部が二次凝集を起こし、５μm以上の粒子となっていた。

【産業上の利用可能性】

【００４０】

本発明の製造方法により得られるゼオライト微粒粉末は、平均粒子径が小さく、液体媒体に容易に再分散可能であるため、触媒等の液体媒体中での用途に好ましく用いられる。