

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4320797号
(P4320797)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 39/18 (2006.01)

C O 1 B 39/18

B O 1 D 53/02 (2006.01)

B O 1 D 53/02

Z

B O 1 J 20/18 (2006.01)

B O 1 J 20/18

D

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-51640

(22) 出願日 平成10年3月4日(1998.3.4)

(65) 公開番号 特開平11-246214

(43) 公開日 平成11年9月14日(1999.9.14)

審査請求日 平成17年2月7日(2005.2.7)

(73) 特許権者 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(72) 発明者 河本 泰三

山口県徳山市下上2030-8

(72) 発明者 西村 透

山口県徳山市大字徳山7966-1

(72) 発明者 吉村 敬治

山口県下松市末武上1887-2

審査官 西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 A型ゼオライトビーズ成形体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A型ゼオライト粉末とA型ゼオライト粉末100重量部に対して15～25重量部の繊維状一次元構造の粘土バインダーからなる成形体の細孔容積が0.25cc/g以上であり、かつ細孔表面積が20m²/g以上であるA型ゼオライトビーズ成形体。

【請求項2】

繊維状一次元構造の粘土がセピオライト型粘土及び/又はアタパルジャイト型粘土であることを特徴とする請求項1に記載のA型ゼオライトビーズ成形体。

【請求項3】

合成ナトリウムA型ゼオライト粉末と、無水基準で前記合成ナトリウムA型ゼオライト粉末100重量部に対して15～25重量部の繊維状一次元構造の粘土バインダーとに水を加えて嵩密度が0.8～1.0kg/リットルになるよう混練・捏和した後、羽根攪拌式の転動造粒によってビーズ状に成形し、その後600～650℃で焼成し、イオン交換し、活性化することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のA型ゼオライトビーズ成形体の製造方法。

【請求項4】

繊維状一次元構造の粘土がセピオライト型粘土及び/又はアタパルジャイト型粘土であることを特徴とする請求項3に記載のA型ゼオライトビーズ成形体の製造方法。

【請求項5】

焼成された成形体をカラムに充填し、これにカルシウムイオンを含む溶液を通液してイオ

10

20

ン交換することを特徴とする請求項3又は請求項4に記載のA型ゼオライトビーズ成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、A型ゼオライトビーズ成形体及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、吸着分離剤として広く用いられ、イオン交換法によってナトリウムイオンを目的に応じて種々のイオンにイオン交換することにより、例えば窒素と酸素とを主成分とする混合ガスから吸着法によって選択的に窒素を吸着させ、酸素を分離濃縮したり、有機溶剤中の水分を吸着除去あるいは最近市場が拡大しつつある二重ガラス間の水分を吸着除去するなどの分野において有用となるA型ゼオライトビーズ成形体及びその製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

従来よりゼオライト成形体は、ゼオライト粉末と粘土系バインダー、及び水、また、目的によって有機系の成形助剤を添加して柱状（ペレット）、球状（ビーズ）、顆粒状、細粒状等に成形されている。また特殊な例としてシリカゾル、アルミナゾル等をバインダーとしたものもある。

【0003】

ゼオライト結晶と大きさの異なるバインダーを用いて製造される吸着剤においては、優れた吸着性能を発揮させるためには得られる成形体中に細孔をいかに形成するかがポイントとなるが、一般的に成形体の物理的強度を高くするためにバインダー量を多く用いて成形されているのが実状である。

20

【0004】

しかしながら、通常使用されるバインダーはゼオライト結晶に比して極めて微細であることから、バインダー添加量が多くなるに比例して成形体の表面を被覆しやすく、また、成形体内部まで詰ったものになりやすく、細孔容積、特に直径1000オングストローム以下の小さい細孔（以下、「メソポアー」という）が形成され難いために、細孔容積及び細孔表面積が小さい成形体となってしまう。

【0005】

また、ビーズ状の成形体は遠心力を利用した転動造粒法で成形されるが、その形状は玉葱状となってしまうのが一般的であり、メソポアーはほとんど存在していない。このような成形上の課題はバインダーとしてカオリン型あるいはベントナイト型粘土のような板状構造の粘土を用いた場合にはその傾向が強くなる。

30

【0006】

このように、メソポアーがないかあってもわずかな成形体を用いてガスの分離、濃縮などを行う場合には、そのガス拡散に難があり、吸着あるいは脱着速度が遅くなってしまうこととなる。例えば、短時間サイクルのPSA（プレッシャー・スイング・アドソーブション）法によるガス分離・濃縮等では成形体内部まで有効に利用されない可能性がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このようなゼオライト成形体における従来の課題を克服し、細孔容積及び細孔表面積が大きく、そのために吸着容量が大きく、また、吸着速度が高いといった吸着性能に優れ、また耐圧強度に代表される強度物性に優れたA型ゼオライトビーズ成形体を提供するものであり、さらに、このようなA型ゼオライトビーズ成形体を容易に得ることができる製造方法を提供するものである。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、A型ゼオライト粉末と繊維状一次元構造の粘土バインダーとに水を加え、これらを嵩密度が0.8～1.0kg/

50

リットルになるよう混練・捏和した後、羽根攪拌式の転動造粒によってビーズ状に成形することで、細孔容積及び細孔表面積が大きく、吸着性能が高く、さらに優れた強度物性を有したA型ゼオライトビーズ成形体が容易に得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明のA型ゼオライトビーズ成形体は、合成ナトリウムA型ゼオライト粉末と繊維状一次元構造の粘土バインダーからなる成形体であって、その細孔容積が 0.25 cc/g 以上であり、かつ細孔表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

10

【0011】

ここで、本発明のA型ゼオライトビーズ成形体の特性としては、圧力 30000 psi の水銀圧入法による細孔容積が 0.25 cc/g 以上であり、かつ細孔表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、さらに細孔容積については 0.28 cc/g 以上であることが好ましい。この範囲であれば吸着速度も高いものとなり、また、細孔直径 $60\sim200000000$ オングストロームの範囲において成形体の細孔容積中の30%以上がメソポアーとなり、優れた吸着性能を発揮することができる。一般的に分離・濃縮に用いられるゼオライト吸着剤の性能は、吸着される物質がいかに速く成形体内を拡散するかが決め手になる。従って、細孔容積が大きく、特に成形体中にメソポアーを均一に分散させ、また、その数になるだけ多くするように巧く形成させることで、細孔表面積を増大させて拡散速度を向上させることができ、吸着速度の点においても優れた吸着剤となるのである。

20

【0012】

本発明のA型ゼオライトビーズ成形体の形状としては、ビーズ状であればよく、球状、楕円状など本発明のA型ゼオライトビーズ成形体の特徴を有しておればなんら限定されることはない。さらに、その大きさとしては、成形のしやすさや操作性などを考慮し、使用の目的に応じた大きさであればよく、通常 $0.5\sim5\text{ mm}$ 程度の直径を有した成形体が用いられる。

【0013】

本発明のA型ゼオライトビーズ成形体に用いられるA型ゼオライト粉末としては、純度を考慮すれば合成品であることが好ましく、また、イオン交換基としてナトリウムを有したものが好ましく用いられる。

30

【0014】

本発明のA型ゼオライトビーズ成形体に用いられる繊維状一次元構造の粘土バインダーとしては、セピオライト型粘土、アタパルジャイト型粘土を含み、バインダーとして成形体中のゼオライト粒子間に存在するものであり、特に成形体の細孔表面積を増大させるために針状晶のものが好ましい。また、これらの粘土は1種単独のみならず2種以上が混合されていてもよい。

【0015】

本発明のA型ゼオライトビーズ成形体におけるA型ゼオライトと粘土バインダーとの構成比率としては、粘土バインダー量が多いと細孔表面積が大きく強度も強くなり、逆に粘土バインダー量が少ないと細孔容積が大きくなることを考慮し、通常A型ゼオライト分の15～25重量%程度の比率のものが好ましく用いられる。

40

【0016】

次に、本発明のA型ゼオライトビーズ成形体の製造方法について説明する。

【0017】

その製造法としては、A型ゼオライト粉末と、無水基準で前記A型ゼオライト粉末100重量部に対して15～25重量部のセピオライト型あるいはアタパルジャイト型粘土などの繊維状一次元構造の粘土バインダーとに水を加えて嵩密度が $0.8\sim1.0\text{ kg/リットル}$ になるよう混練・捏和した後、羽根攪拌式の転動造粒によってビーズ状に成形するのである。

50

【 0 0 1 8 】

ここで、添加する粘土バインダーであるセピオライト型粘土とアタパルジャイト型粘土とでは Si、Al、Mg、Fe の含有量が多少異なるだけであり、基本的には繊維状一次構造を有する類似の含水マグネシウムケイ酸塩であって、いずれの粘土においても造粒成形性、成形体の物理的性質は同等である。従って、以下の説明では特に限定することなく粘土バインダーと記述する。

【 0 0 1 9 】

本発明のゼオライトビーズ成形体の製造方法は、合成ナトリウム A 型ゼオライト粉末とバインダーおよび水とを混合混練する工程、混練物をビーズ状に成形する工程、成形体を乾燥し、焼成する工程、用途に応じてカリウム、カルシウム等のそれぞれの塩水溶液と接触させイオン交換する工程、成形体を焼成して活性化する工程から構成されており、以下に順に説明する。

10

【 0 0 2 0 】

< 混合混練工程 >

本発明のゼオライトビーズ成形体に用いられる合成ナトリウム A 型ゼオライト粉末は、公知の方法、すなわちアルミン酸ナトリウムおよびケイ酸ナトリウムとから合成されたものが好ましい。

【 0 0 2 1 】

この合成ナトリウム A 型ゼオライト粉末とバインダーとを水分の調整をしながらすべてが均一となるよう混練混合した後、嵩密度が $0.8 \sim 1.0 \text{ kg / リットル}$ になるよう十分捏和する。混練混合した際の混合物の嵩密度が 0.8 kg / リットル よりも小さい場合は圧密が十分ではなく混合物粒子間に気泡の孔が存在して造粒性が低下することがある。

20

【 0 0 2 2 】

添加される粘土バインダーの量としては、成形体の物理的強度を高く、さらに高い吸着容量を維持し、かつ細孔容積及び細孔表面積を形成するために $15 \sim 25$ 重量部の範囲が好ましい。 25 重量部を超えるとゼオライト分が相対的に減少して得られる成形体の吸着容量が低下し、また、 15 重量部以下になると物理的強度が著しく低下し、吸着剤としての使用に耐え難いものになるため好ましくない。

【 0 0 2 3 】

ゼオライト粉末と粘土バインダーとを混合混練する際に調整のために添加される水分の量としては、原料であるゼオライト粉末、粘土バインダーの性状、これらの量比によって左右されるが、最終的に加えられる量としては、ゼオライト粉末 100 重量部に対して $60 \sim 65$ 重量部の範囲の量が好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

< 成形工程 >

このようにして、充分捏和して嵩密度を $0.8 \sim 1.0 \text{ kg / リットル}$ にした混合物を羽根攪拌式の攪拌造粒によってビーズ形状に成形する。通常の転動造粒に比して羽根攪拌することで強い剪断力が与えられ、添加されたバインダーが均一に分散されゼオライト粒子に付着し、ゼオライト粒子間に存在することで細孔を形成することに

なる。成形物の形状については本発明のゼオライトビーズ成形体の特徴を具備しておればなんら限定されるものではなく、球状、楕円状等に成形された物でよく、例えば $9 \sim 14$ メッシュの大きさのビーズ成形体とすることができる。しかしながら、吸着剤としての用途において物理的強度、特に摩耗強度を要求される場合、真球度の高いビーズ成形体であることが望ましく、成形した球状品を公知の方法、例えばマルメライザー成形器を用いて整粒し、成形体表面を滑らかにすることが一般的に行なわれる方法である。

40

【 0 0 2 5 】

成形、整粒されるビーズの径は用途によって大きさをかえることが容易であり、篩いによる分級で大きさを揃えればよい。

【 0 0 2 6 】

< 焼成工程 > このようにして成形された成形体を乾燥、焼成して添加された粘土バインダ

50

ーは焼結される。乾燥、焼成の方法としては、公知の方法を用い実施することができ、例えば、熱風乾燥機、マッフル炉、管状炉等を用いればよい。焼成の温度としては、得られる成形体の形状を安定に保持するために粘土バインダーの焼結温度である $600 \sim 650$ の温度で実施すればよい。

【0027】

さらに、焼成された成形体を冷却し、水分が25%程度になるように加湿することもある。加湿操作は必須の条件ではないが、次の工程であるイオン交換処理の際にイオン交換液との接触で水分吸着による急激な発熱により成形体のヒビ割れ、剥離等の破損を防止するのに有効であり、また、成形体内部から吸着された窒素等のガスを追い出し、イオン交換液との拡散を効率化するために有効な手段である。

10

【0028】

<イオン交換工程>

以上の工程により成形、焼成したビーズ成形体をK、Caなど所望のイオン含むイオン交換液と所定の温度にて接触させイオン交換する。各々のイオンとの交換に用いる化合物としては水溶液として容易に提供できるものであれば特に制限はないが、通常、塩化物水溶液が好ましく用いられる。

【0029】

交換の方法としては、回分接触法やカラム流通法等が通常用いられ、接触する交換イオンの比率を上げて効率よくイオン交換したり、交換液量を少なくするためにはカラム流通法で流通速度を調整して行なうのが好ましく、また、全体を一様にイオン交換するには回分接触法が適している。

20

【0030】

これらイオン交換を実施する場合の交換温度はイオン交換平衡到達速度を考慮して決められるが、通常60程度が好ましく用いられる。しかしながら、例えばリチウムイオン等のように交換が非常に困難な場合には交換温度を高めることで交換効率を向上させることができる。このようにしてイオン交換した後、成形体をイオン交換水溶液から取り出し、水あるいは温水で十分洗浄し、通常、温度80～100程度で乾燥される。

【0031】

<活性化工程>

以上のようにして得られた成形体をさらに焼成して活性化することで、吸着性能に優れた吸着分離剤が得られる。焼成の条件としては、その目的が成形体中の水分を脱着することにより、それにより成形体が活性化される条件であればどのような条件をも用いることができる。ゼオライトの耐熱性を考慮すればできるだけ低温で素早く水分を脱着させることが望ましく、通常600以下の温度条件で達成できるが、A型ゼオライトの耐熱性を考慮すればできるだけ低温で処理することが望ましく、例えば、400で1時間程度焼成することによって達成できる。

30

【0032】

本発明の方法により得られるA型ゼオライトビーズ成形体は、混合ガス、例えば、空気中の主成分である窒素を吸着法によって選択的に吸着させて酸素を分離濃縮したり、有機溶液あるいはガス中の水分を吸着除去あるいは最近市場が拡大しつつある二重ガラス間の水分を吸着除去するなどの吸着分離剤分野の用途に有用である。

40

【0033】

本発明のA型ゼオライトビーズ成形体が吸着分離剤に必須の細孔構造を損なわずして得られる理由は、バインダーとして繊維状一次元構造のアタパルジャイト型粘土あるいはセピオライト型粘土を用いる点、および羽根攪拌造粒機を用いて造粒することによって強い剪断力を与えてこれらバインダーを均一に分散する点にある。すなわち、成形時にゼオライト表面に1μm以下の微細な粘土粒子が付着することによってゼオライト粒子間に無数の細孔が形成できるものと考えられる。従って、吸着されるガス等の拡散が早められ、例えば一定短時間サイクルで吸着、再生を繰り返すPSA法によるガス分離・濃縮等では成形体内部まで有効に利用される優れた吸着剤となる。

50

【 0 0 3 4 】

さらに耐圧強度あるいは耐摩耗性に優れる点は、均一に混合混練された粘土バインダーが焼成により強く焼結することに起因するものと考えられる。

【 0 0 3 5 】

しかしながら、このような推測はなんら本発明を拘束するものではない。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各評価は以下に示した方法によって実施した

1) 細孔容積、表面積

焼成活性化したビーズ成形体を水銀圧入式ポロシメーター（マイクロメリティクス社製、型式：ポアサイザー 9310）を用い1～30,000 p s i の圧力範囲で測定した。

【 0 0 3 7 】

2) 耐圧強度

焼成活性化したビーズ成形体25個を硬度計（木屋製作所製、型式：K H T - 2 0 ）で測定した。

【 0 0 3 8 】

測定は、直径5mmの圧子によって一定速度で成形体に加重を加える方式によるもので、成形体が破碎された時の加重量を耐圧強度（k g f ）とした。

【 0 0 3 9 】

3) 摩耗率

摩耗率はJ I S - K - 1 4 6 4 （1962年版）に記載の粒子強度の測定法に準じて算出した。即ち、試料である焼成活性化したビーズ成形体を予め温度25、相対湿度80%のデシケーター中で平衡になるまで16時間以上放置した。ついで、試料約70gを850μm、355μmおよび受け皿をセットした篩い（東京スクリーン社製、型式：J I S Z - 8 8 0 1 ）を用いて3分間篩い分けし、ついで付着物等を取り除いた前記の篩いに3分間篩い分けして残った試料50gを正確に秤り取り、同時に5個の10円銅貨をセットし、15分間振動する。受け皿に落ちた試料をX g として次の（1）式で摩耗率を算出した。

【 0 0 4 0 】

摩耗率（重量%）=（X / 5 0 ）×100 （1）

4) 窒素吸着量

カーン式電子天秤を用いて測定した。前処理条件として10⁻³t o r r 以下の真空度で350、2時間活性化を行なった。吸着温度は-10に保ち、窒素ガス導入後十分平衡に達した後の重量変化から吸着容量（単位：N c c / g ）を算出した。以下に示される実施例及び比較例における窒素吸着量は平衡圧700t o r r での測定値を示す。

【 0 0 4 1 】

5) 嵩密度

J I S - K - 3 3 6 2 の見かけ密度測定器を用いた方法に準じ、混練後の混合物をV m l のポリエチレン製のカップ（W 1 ）に受け、山盛りになったところで直線状のヘラですり落とした後、混合物の入ったカップの重量（W 2 ）を0.1g単位まで読みとり、次の（2）式により嵩密度を算出した。

【 0 0 4 2 】

嵩密度（k g / リットル）=（W 2 - W 1 ）/ V （2）

実施例 1

合成ナトリウムA型ゼオライト粉末（東ソー株式会社製、S i O₂ / A l₂O₃ = 2.0）100重量部に対してアタパルジャイト型粘土15重量部をミックスマラー造粒機（新東工業社製、型式：M S G - 0 5 S ）で混合混練し、水を適宜加えながら最終的にA型ゼオライト粉末100重量部に対して65重量部の水を加えて調整した後、十分に捏和した。得られた捏和物の嵩密度を前記の方法により測定したところ、0.85k g / リットル

10

20

30

40

50

であった。

【 0 0 4 3 】

この捏和物を羽根攪拌式造粒機ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製、型式：F M / I - 7 5 0 ）で直径 1 . 2 mm ~ 2 . 0 mm のビーズ形状に攪拌造粒成形し、マルメライザー成形機（不二パウダル社製、型式：Q - 1 0 0 0 ）を用いて整粒した後、乾燥した。ついでマッフル炉（アドバンテック社製、型式：K M - 6 0 0 ）を用いて空気流通下において 6 0 0 雰囲気中 2 時間焼成してアタパルジャイト型粘土を焼結させた後、大気中で冷却して水分が 2 5 % 程度になるように加湿した。

【 0 0 4 4 】

この成形体を 7 0 mm φ × 7 0 0 mm （長さ）のカラムに充填し、予め塩化カルシウムを 1 モル / リットルの濃度になるように調整した水溶液を 8 0 で流通接触させてカルシウムイオン交換し、カラムに充填したまま水で十分洗浄した後、8 0 で 1 6 時間乾燥した。この後、管状炉（アドバンテック社製）で空気流通下において 5 0 0 、1 時間活性化処理した。得られた A 型ゼオライトビーズ成形体の細孔容積、表面積、耐圧強度、摩耗率、窒素吸着量を前記の方法で測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

実施例 No	使用した 粘土の種類	使用した 粘土の量 (重量部)	細孔容積 (cc/g)	細孔表面積 (m ² /g)	耐圧強度 (kgf)	摩耗率 (%)	窒素吸着量 (Ncc/g)
1	アタパルジャイト	15	0.30	22.2	1.5	0.2	24.5
2	アタパルジャイト	15	0.29	22.1	1.5	0.2	24.7
3	アタパルジャイト	20	0.27	24.2	1.9	0.1	23.3
4	アタパルジャイト	25	0.25	30.8	2.3	0.1	22.4
5	セピオライト	15	0.31	21.9	1.8	0.2	24.7
6	セピオライト	20	0.27	26.4	1.9	0.1	23.4
7	セピオライト	25	0.26	31.7	2.4	0.1	22.1
8	セピオライト	25	0.25	33.1	2.5	0.1	22.3

* 使用した粘土の量とはゼオライト 100 重量部に対する量(重量部)を示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 2 ~ 8

表 1 に示した粘土の種類あるいは添加量以外は実施例 1 と同様な操作によって A 型ゼオライトビーズ成形体を調製した。用いた合成ナトリウム A 型ゼオライト粉末の Si O₂ / A l₂ O₃ モル比は 2 . 0 であり、得られた捏和物の嵩密度を前記の方法により測定したところ、0 . 8 5 ~ 0 . 8 9 k g / リットルの範囲であった。得られた A 型ゼオライトビーズ成形体の細孔容積、表面積、耐圧強度、摩耗率、窒素吸着量について前記の方法で測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

比較例 1 ~ 6

表 2 に示した粘土種類および添加量以外は、実施例 1 と同様な操作によって A 型ゼオライトビーズ成形体を調製した。用いた合成ナトリウム A 型ゼオライト粉末の Si O₂ / A l₂ O₃ モル比は 2 . 0 であり、得られた捏和物の嵩密度を前記の方法により測定したところ、0 . 8 5 ~ 0 . 9 2 k g / リットルの範囲であった。得られた A 型ゼオライトビーズ成形体の細孔容積、細孔表面積、窒素吸着量について前記の方法で測定した結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

比較例 No	使用した 粘土の種類	使用した 粘土の量 (重量部)	細孔容積 (cc/g)	細孔表面積 (m ² /g)	窒素吸着量 (Ncc/g)
1	カオリン	15	0.24	17.4	23.5
2	カオリン	20	0.22	19.5	22.6
3	カオリン	25	0.22	19.9	21.0
4	ベントナイト	15	0.24	16.1	22.3
5	ベントナイト	20	0.23	18.2	21.9
6	ベントナイト	25	0.23	18.8	20.2

* 使用した粘土の量とはゼオライト100重量部に対する量(重量部)を示す。

【0049】

以上の実施例及び比較例を比較すると、実施例の方が得られたA型ゼオライトビーズ成形体の細孔容積、細孔表面積が高く、そのために窒素吸着量としても優れていることが分かる。殊に、A型ゼオライト粉末に対して同量の粘土バインダーを使用した場合にその効果が大きくなることが分かる。

【0050】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のゼオライトビーズ成形体は、細孔容積及び細孔表面積が大きいことで吸着容量、吸着速度などの吸着性能が高く、また、優れた強度物性を有した成形体である。さらに本発明の製造方法によれば、A型ゼオライトビーズ成形体を容易に得ることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 8 3 8 1 2 (J P , A)
特開昭 5 2 - 0 9 5 5 9 8 (J P , A)
特開平 0 1 - 3 0 4 0 4 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 2 3 5 8 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 5 3 4 1 0 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 4 2 9 1 1 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 3 2 6 4 3 (J P , A)

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