(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3677807号
(P3677807)
(45)発行日　平成17年8月3日(2005.8.3)　(24)登録日　平成17年5月20日(2005.5.20)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C01B 39/46　C01B 39/46

請求項の数 4　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-63844
(22)出願日　平成7年3月23日(1995.3.23)
(65)公開番号　特開平8-26721
(43)公開日　平成8年1月30日(1996.1.30)
審査請求日　平成14年2月27日(2002.2.27)
(31)優先権主張番号　特願平6-98383
(32)優先日　平成6年5月12日(1994.5.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　里川　重夫
東京都江戸川区南小岩７丁目６番８号
(72)発明者　板橋　慶治
山口県新南陽市川崎１丁目２－７

審査官　西山　義之

(56)参考文献　Cheng-Hang Chi, L. B. Sand, Synthesis of Na- and K-clinoptilolite endmembers, Nature, １９８３年, Vol.304, No.5923, p.255-257

最終頁に続く

(54)【発明の名称】クリノタイロライト及びその合成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式、

ｘ（Ｎａ，Ｋ）$_2$Ｏ・Ａｌ$_2$Ｏ$_3$・ｙＳｉＯ$_2$・ｚＨ$_2$Ｏ

（但し、式中，ｘ＝０．８～１．２，　ｙ＝８．０～１２．０，　ｚ≧０）で表され、かつ、Ｋ／（Ｋ＋Ｎａ）＝０．２０～０．９５で表現され、しかも板状結晶を有し、クリノタイロライト結晶相の含有率が９０％以上であるクリノタイロライト。

【請求項２】

請求項１に記載の板状結晶において、（厚さ／長軸の長さ）の比が０．００１～０．５の範囲内にあることを特徴とする請求項１に記載のクリノタイロライト。

【請求項３】

モル比

ＳｉＯ$_2$／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$＝８～２０

ＯＨ／ＳｉＯ$_2$　＝０．２５～０．５０

Ｋ／（Ｋ＋Ｎａ）　＝０．２０～０．８０

Ｈ$_2$Ｏ／ＳｉＯ$_2$　＝１０～１００

の組成のシリカ源、アルミナ源、水ならびに水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムからなる混合物（以下、この混合物を原料混合物という）を撹拌下に１００～２００℃に加熱することを特徴とする請求項１～２のいずれかに記載のクリノタイロライトを合成する方法。

【請求項４】
原料混合物にクリノタイロライト結晶を種晶として原料混合物の１～２０ｗｔ％添加して加熱することを特徴とする請求項３記載のクリノタイロライトの合成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、新規なクリノタイロライトおよびその合成方法に関するものである。
【０００２】
合成クリノタイロライトは、特定の分子のみを選択的に吸着分離する分子ふるい剤、気体や液体の脱水剤、水溶液中の特定のイオンを選択的に交換するイオン交換体、金属陽イオンを水素イオンと交換したものは固体酸として作用するため固体酸触媒などとして工業的に利用することが可能である。
【０００３】
【従来の技術】
クリノタイロライトを合成する方法はこれまでに種々提案されている。例えば、（１）Ｌ．Ｂ．Ｓａｎｄらは、コロイダルシリカを使用して調製したSiO_2／Al_2O_3モル比８または１０の混合物に水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムのアルカリ源を加え、１２０～１９５℃の範囲で加熱してクリノタイロライトを得る方法を報告している（Ｎａｔｕｒｅ，ｖｏｌ．３０４，２１Ｊｕｌｙ，Ｐ２５５，１９８３）。しかし、純粋なクリノタイロライトが得られたのは、上記アルカリ源として水酸化ナトリウムのみまたは水酸化カリウムのみを使用し、かつ種晶を１０％添加した場合のみであり、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの両者を使用した場合も、また種晶を使用しない場合には純粋なクリノタイロライトを得ていない。さらに、種晶を添加してもクリノタイロライトが得られる反応混合物組成の範囲は非常に限定されているので、安定的に製造することは困難である。
【０００４】
一方、（２）米国特許第４，６２３，５２９号では、明細書において、微細無定形シリカ、アルミナ源、アルカリおよびクリノタイロライト種晶からなる（２．１±０．５）Na_2O・Al_2O_3・（１０．０±２．０）SiO_2・（１１０．１±５０．０）H_2Oの組成の混合物を約１００～２００℃で約２４０時間以内加熱することによるクリノタイロライトの合成方法を開示しており、反応混合物中のSiO_2／Al_2O_3モル比の範囲が少し広くなるものの、種晶を１～２０％添加することが必須であるうえ、クリノタイロライトの結晶化度は通常３０～７０％程度である。
【０００５】
このように、これまで種晶を用いることなく化学原料のみから不純物のないクリノタイロライトを合成する方法は知られていなかった。また、種晶を用いる場合においても、クリノタイロライトが得られる反応混合物の組成領域が非常に狭いか、あるいは結晶化度が低かった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、従来は得られなかったＮａ及びＫ混合系での新規なクリノタイロライト及び従来方法に代る、広い組成範囲の原料を使用して純粋なクリノタイロライトを合成することができ、また種晶を使用すれば短時間に高い結晶化度でクリノタイロライトを合成することができる方法を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明は、一般式、
$x(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$
（但し、式中，ｘ＝０．８～１．２，　ｙ＝８．０～１２．０，　ｚ≧０）で表され、かつ、Ｋ／（Ｋ＋Ｎａ）＝０．２０～０．９５で表現され、しかも板状結晶を有するクリノ

タイロライトに関するものであり、そのクリノタイロライト中のクリノタイロライト結晶相の含有率が９０％以上であり、その板状結晶において、（厚さ／長軸の長さ）の比が０．００１～０．５の範囲内であることを特徴とするクリノタイロライトに関し、また、本発明は、上記の新規なクリノタイロライトを製造する方法、即ち、モル比で

SiO_2/Al_2O_3＝８～２０

OH/SiO_2 ＝０．２５～０．５０

K／（K＋Na） ＝０．２～０．８０

H_2O/SiO_2 ＝１０～１００

の組成のシリカ源、アルミナ源、水ならびに水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムからなる混合物（以下、この混合物を原料混合物という。後述の種晶は、原料混合物の成分として扱わないこととする）を撹拌下に１００～２００℃に加熱することによるクリノタイロライトの合成方法、及び、その原料混合物にクリノタイライトの結晶を種晶として原料混合物の１～２０ｗｔ％添加するクリノタイロライトの合成方法をも権利範囲に含むものである。

【０００８】

このシリカ源としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、無定形シリカ、シリカゾル、シリカゲル、カオリナイト、珪藻土など；アルミナ源としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムの塩化物、硝酸塩、硫酸塩などが用いられる。上記の式におけるSiO_2およびAl_2O_3のモル数は、それぞれ原料混合物中のシリカ源およびアルミナ源のＳｉおよびＡｌの酸化物換算のモル数である。特公昭６３－４６００７号公報に開示されている、珪酸アルカリ水溶液と含アルミニウム水溶液とを同時に、且つ連続的に反応させることによって得られる粒状無定形アルミノ珪酸塩均一相化合物も、シリカ源およびアルミナ源の好適な材料として使用することができる。H_2Oのモル数は、水と結晶水と水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム以外の水酸化物のH_2O換算値（たとえば、水酸化アルミニウム$Al(OH)_3$は０．５Al_2O_3と１．５H_2Oとからなるものとみて、１モルの$Al(OH)_3$は１．５モルのH_2Oを含むものとする）との合計のモル数である。上記の式におけるＯＨのモル数は、水酸化ナトリウムのモル数と水酸化カリウムのモル数との合計である。Ｎａ源およびＫ源としては、これら水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのほか、上記のシリカ源およびアルミナ源の中のナトリウム化合物やカリウム化合物を使用する場合はそれらをあげることができ、さらには、塩化物、硫酸塩などの無機塩類や酢酸塩などの有機塩類をも用いることもできる。Ｎａのモル数およびＫのモル数は、これら原料すべてのナトリウム化合物およびカリウム化合物のＮａおよびＫそれぞれのモル数の合計を意味する。

【０００９】

上記のとおり、原料混合物の組成は、モル比で

SiO_2/Al_2O_3＝８～２０

OH/SiO_2 ＝０．２５～０．５０

K／（K＋Na）＝０．２０～０．８０

H_2O/SiO_2 ＝１０～１００

でなければならない。これらの中でOH/SiO_2モル比とK／（K＋Na）モル比との組合せがとくに重要である。OH/SiO_2モル比が０．２５より低くても０．５０より高くても、クリノタイロライト以外のゼオライトまたはゼオライト以外の鉱物が生成し易くなる。また、K／（K＋Na）モル比が０．２０より低くても、０．８０より高くても、クリノタイロライト以外のゼオライトが生成し易くなる。

【００１０】

この組成範囲内で好ましい範囲は、

SiO_2/Al_2O_3＝１０～１２

OH/SiO_2 ＝０．２８～０．３２

K／（K＋Na）＝０．４０～０．６０

H_2O/SiO_2 ＝１０～１００

または、
$SiO_2/Al_2O_3=12\sim14$
$OH/SiO_2=0.38\sim0.42$
$K/(K+Na)=0.40\sim0.60$
$H_2O/SiO_2=10\sim100$
である。これらの範囲でより結晶化度の高いクリノタイロライトが容易に結晶化する。
【００１１】
反応温度が１００℃より低いと結晶化がほとんど進行せず、また２００℃より高くしても格別の利点はなく高温高圧型の反応容器を必要とするだけである。
【００１２】
反応時間は、１～１５日間程度とすればよい。
【００１３】
反応操作は、撹拌下に行わなければならない。撹拌しないと結晶化速度が遅くなるだけでなく、広い原料組成範囲で結晶化度の高いクリノタイロライトを得ることができない。
【００１４】
また、原料混合物に種晶を添加することによって結晶化時間を大幅に短縮することができる。種晶の量は、原料混合物の１～２０ｗｔ％である。１ｗｔ％より少ないと結晶化時間の短縮効果が小さく、２０ｗｔ％をこえても効果の向上はなく、生産性を落すだけのこととなる。この種晶としては、天然クリノタイロライト、合成クリノタイロライトのいずれをも使用しうる。
【００１５】
結晶化が完了した後、生成した結晶を母液と分離し、水洗し、乾燥して結晶粉末を得る。
【００１６】
以上のようにして、一般式、
$x(Na,K)_2O\cdot Al_2O_3\cdot ySiO_2\cdot zH_2O$
（但し、式中，$x=0.8\sim1.2$，　$y=8.0\sim12.0$，　$z\geqq0$）で表され、かつ、$K/(K+Na)=0.20\sim0.95$で表現され、しかも板状結晶構造を有するクリノタイロライトが製造できる。
【００１７】
【作用】
本発明によるクリノタイロライトの生成機構は十分に明かではないが、原料混合物中のアルカリ成分濃度およびK^+イオン濃度、すなわち特定の範囲のOH/SiO_2比および$K/(K+Na)$比がアルミノシリケートゲルの溶解およびクリノタイロライト型のアルミノシリケート骨格の形成に寄与し、原料混合物の撹拌がそれらを推進するものと推定される。
【００１８】
種晶の添加は、この骨格形成反応をさらに促進するのであろう。
【００１９】
以下の実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により、何等限定されるものでない。
【００２０】
【実施例】
実施例１
水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ＝９９ｗｔ％。以下、同じ）３３．３ｇと水酸化カリウム（ＫＯＨ＝８５ｗｔ％，以下同じ）５４．４ｇと水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$＝９９．６ｗｔ％，以下同じ）７８．３ｇの混合物を加熱して溶解した後、純水２４７５ｍｌを加え、次いでホワイトカーボン（日本シリカ工業製ニップシールＶＮ３，SiO_2＝８８ｗｔ％。以下、同じ）３７５ｇを加えて次のモル組成比の原料混合物を調製した。
【００２１】
$SiO_2/Al_2O_3=11$

OH/SiO_2 ＝０．３０
Ｋ／（Ｋ＋Ｎａ）＝０．５０
H_2O/SiO_2 ＝２５
この混合物を容量５０００ｍｌのオートクレーブに入れ、撹拌しながら１５０℃で１４４時間加熱した。冷却後、固形分を分離し、充分水洗した後、１１０℃で一晩乾燥した。
【００２２】
生成物を分析したところ、SiO_2/Al_2O_3モル比は８．４、Ｋ／（Ｋ＋Ｎａ）モル比は０．７３、$(Na, K)_2O/Al_2O_3$モル比は１．０であった。化学組成式で示すと以下のようになる。
【００２３】
$0.73K_2O \cdot 0.27Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8.4SiO_2 \cdot nH_2O$ 生成物のＸ線回折図を図１に示し、そのＸ線回折データとＨＥＵ型ゼオライトのＸ線回折データの比較を表１に示す。
【００２４】
【表１】

ＨＥＵ型ゼオライトの Ｘ線回折データ		実施例１の生成物の Ｘ線回折データ	
面間隔ｄ値（Ａ）	相対強度	面間隔ｄ値（Ａ）	相対強度
１１．９４	４	１２．０１	ｗ
８．９８	１００	９．０６	ｖｓ
７．９９	６２	８．０１	ｖｓ
６．８７	６	６．８７	ｍ
６．７９	１７	６．８３	ｍ
６．６９	３	６．７０	ｗ
５．９７	１２	５．９８	ｍ
５．２６	１２	５．２５	ｗ（ｓｈ）
５．１６	３３	５．１５	ｓ
４．６６	２２	４．６８	ｍ
４．３７	８	４．３８	ｍ
４．００	６４		
３．９９	３７	３．９９	ｖｓ
３．９８	５７		
３．９３	２４	３．９３	ｍ（ｓｈ）
３．９１	３２		
３．５６	３３	３．５６	ｍ
３．４３	５５	３．４４	ｓ
３．４０	２０	３．４０	ｗ（ｓｈ）
３．３４	２１	３．３３	ｍ
３．１８	４９	３．１８	ｓ
３．１３	３８	３．１３	ｍ
３．０９	２５	３．０９	ｍ
３．０１	１６		
２．９９	４６	２．９８	ｓ
２．９８	３１		
２．９７	１４		
２．８２	４８	２．８１	ｓ
２．８１	１５		
２．７４	１２	２．７４	ｍ
２．７３	１４		

【００２５】
その生成物を６００℃の電気炉中で１時間熱処理して得られたもののＸ線回折図を図２に示す。
【００２６】
このＸ線回折データとＨＥＵ型ゼオライトのＸ線回折データとは、本質的に同じであり、このことから、本実施例における生成物は明らかに純粋なクリノタイロライトである。

【００２７】
また、その得られた生成物を、走査顕微鏡（機種，ＪＳＭ－６３０１Ｆ（日本電子社製），倍率、２０，０００倍，加速電圧，３ｋＶ）を使用し、代表的な結晶を観察した所、長軸の長さ＝５．０μｍ，厚さ＝０．２μｍであり、（厚さ／長軸の長さ）の比は０．０４であった。
【００２８】
実施例２
表２に示す以外の条件は実施例１と同一にして実施した。生成物のＸ線回折図は、図１と実質的に同一であった。
【００２９】
実施例３
アルミン酸ナトリウム１１８ｇ（$NaAlO_2$，７０ｗｔ％）、水酸化ナトリウム２６．３ｇおよび塩化カリウム１２３．５ｇ（ＫＣｌ，９９．５ｗｔ％）の混合物に純水２４７５ｍｌを加え、良く撹拌して溶解した後、ホワイトカーボン３７５ｇを加えて原料混合物を調製した。この原料混合物を容量５０００ｍｌのオートクレーブに入れ、撹拌しながら１５０℃で１４４時間加熱し結晶化した。生成物のＸ線回折図は、図１と実質的に同一であった。
【００３０】
実施例４～６
実施例１の生成物を種晶とし、実施例１と同じ原料を使用し、表２に示す条件で撹はん下に加熱して実施した。生成物のＸ線回折図は、図１と実質的に同一であり、実施例３および実施例６において、少量のモルデナイト相を示すピークもあるが、主に結晶性の良好なクリノタイロライトからなるものであることが確認された。
【００３１】
また、実施例４で得られた生成物を、実施例１と同様に、走査顕微鏡を使用して代表的な結晶を観察した所、長軸の長さ＝３．１μｍ，厚さ＝０．２７μｍであり、（厚さ／長軸の長さ）の比は０．０８７あった。
【００３２】
比較例１
米国特許第４，６２３，５２９号明細書に開示された方法に準じた合成実験を行った。すなわち、水酸化ナトリウム１００ｇと水酸化アルミニウム７８ｇとの混合物を加熱して溶解したのち、純水２１６０ｍｌを加え、ついでホワイトカーボン４０９ｇを加えて
$2.5Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12SiO_2 \cdot 240H_2O$
の化学組成比の原料混合物を調製し、それに種晶として天然のクリノタイロライトを該反応混合物重量の１０ｗｔ％加え、容量５０００ｍｌのオートクレーブに入れ、１５０℃で９６時間撹はんしつつ加熱して結晶化を行った。
【００３３】
生成物はモルデナイトのみであり、クリノタイロライトは生成しなかった。
【００３４】
比較例２
$OH／SiO_2$モル比を０．６とし、原料混合物に実施例１の生成物を該原料混合物の１ｗｔ％加えて１８０℃で２４時間加熱する以外は実施例１と同じ条件にして実施した。
【００３５】
生成物は長石でありゼオライトは生成しなかった。
【００３６】
以上に示していない条件は表２に、結果は表３に示す。
【００３７】
【表２】

	原料混合物（モル比）				種晶	処理条件	
	SiO2/Al2O3	OH/SiO2	K／(K+NA)	H2O/SiO2	wt%	温度 ℃	時間 hr
実施例1	11	0.3	0.5	25	0	150	144
実施例2	13	0.4	0.5	25	0	150	144
実施例3	11	0.3	0.5	25	0	150	144
実施例4	11	0.3	0.7	20	1	120	216
実施例5	10	0.3	0.3	20	1	180	24
実施例6	18	0.4	0.6	20	10	150	72
比較例1	12	0.4	0.0	20	10	150	96
比較例2	12	0.6	0.5	20	1	180	24

【００３８】
【表３】

	生成物			
	クリノタイロライト結晶相含有率（%）	不純物相	Si2/Al2O3（モル比）	K/(K+Na)（モル比）
実施例１	１００	無し	８．４	０．７３
実施例２	１００	無し	９．９	０．８１
実施例３	９５	モルデナイト	８．７	０．７５
実施例４	１００	無し	９．２	０．８７
実施例５	１００	無し	８．２	０．４２
実施例６	９０	モルデナイト	１１．２	０．８２
比較例１	０	モルデナイト		
比較例２	０	ハクリ長石		

【００３９】
【発明の効果】
以上説明したとおり、本発明によれば、表１の「ＨＥＵ型ゼオライトのＸ線回折データ」の欄に示すＸ線回折データと本質的に同じＸ線回折データを示す結晶構造を有し、かつ、本質的に無水状態で（０．８～１．２）（Ｎａ，Ｋ）$_2$Ｏ・Ａｌ$_2$Ｏ$_3$・８～１２ＳｉＯ$_2$で示される化学組成を有するクリノタイロライトが種晶を使用しなくともより広い組成範囲の原料を使用して純粋なクリノタイロライトを合成することができ、また種晶を使用すれば短時間に結晶化度の高いクリノタイロライトを合成することができる。
【００４０】
また、本発明によるゼオライトは、空気中で６００℃で１時間加熱しても、そのＸ線回折図は実質的に変化せず、すなわち結晶構造に変化はなく耐熱性が良好である。
【００４１】
本発明による生成物のＳｉＯ$_2$／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$比モル比は、原料の混合比を本発明の範囲内で

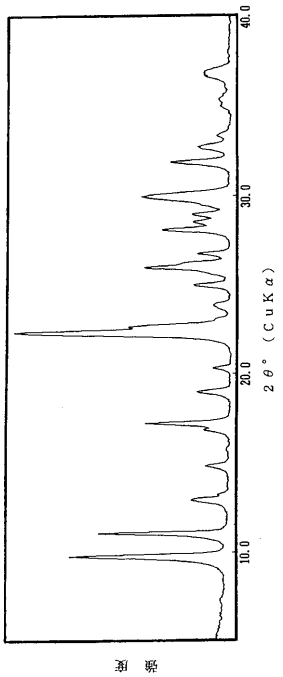
選択することにより、８～１２の範囲で制御可能であり、またカチオン種はイオン交換により容易に他のイオンと交換できるため、それぞれの用途に応じたタイプのクリノタイロライトを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

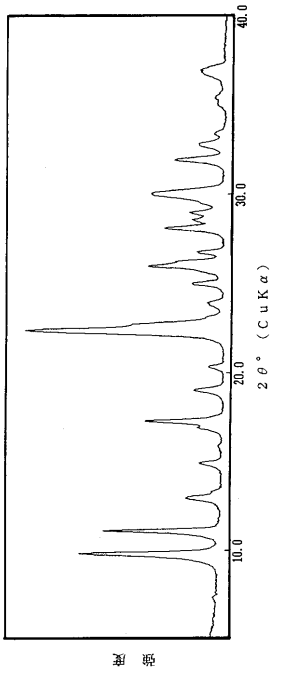
【図１】実施例１の生成物のＸ線回折図である。

【図２】実施例１の生成物を６００℃の電気炉中で１時間加熱処理してえられたもののＸ線回折図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C01B 33/20-39/54
CA(STN)