

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4189492号
(P4189492)

(45) 発行日 平成20年12月3日(2008.12.3)

(24) 登録日 平成20年9月26日(2008.9.26)

(51) Int.Cl.	F I
CO1B 39/14 (2006.01)	CO1B 39/14
BO1J 20/18 (2006.01)	BO1J 20/18 E
CO1B 39/22 (2006.01)	CO1B 39/22

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-81920 (P2004-81920)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成16年3月22日(2004.3.22)		独立行政法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2005-263596 (P2005-263596A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成17年9月29日(2005.9.29)	(72) 発明者	山田 裕久
審査請求日	平成16年9月6日(2004.9.6)		茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	田村 堅志
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	田中 順三
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	生駒 俊之
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

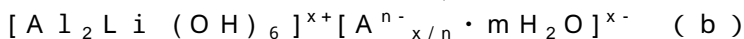
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状複水酸化物／ゼオライト複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックス多孔体からなる有害物質を吸着する吸着剤であって、前記セラミックス多孔体が、下記一般式(a)又は(b)で表される不定比化合物である層状複水酸化物(A)とゼオライト(B)を含有する層状複水酸化物／ゼオライト複合体からなることを特徴とする吸着剤。



(ここで、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < m$ 、 n は1から4の自然数、 M^{2+} はMg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等に代表される2価の金属の少なくとも1種、 M^{3+} はAl、Fe、Cr、Co、Ga、In等に代表される3価金属の少なくとも1種、 A^{n-} は、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、酒石酸イオンで表わされる n 価のイオン交換性アニオンの少なくとも1種である。)

【請求項2】

前記ゼオライト(B)のイオン交換容量が $1.0mmol\ g^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の吸着剤。

【請求項3】

前記ゼオライト(B)がA型ゼオライトであることを特徴とする請求項1ないし2のいずれかに記載の吸着剤。

【請求項4】

前記ゼオライト(B)がX型ゼオライトであることを特徴とする請求項1ないし2のいずれかに記載の吸着剤。

【請求項5】

前記ゼオライト(B)のコア粒子の表面を層状複水酸化物(A)の微粒子シェルで被覆したコア-シェル構造を有することを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載の吸着剤。

【請求項6】

コア粒子と微粒子シェルとが質量比1:0.25から1:0.001で存在する請求項5に記載の吸着剤。

【請求項7】

全体として、電子顕微鏡法による粒子径測定法で一次平均粒子径0.1~300μmを有するものである請求項6に記載の吸着剤。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライトから成るコアと層状複水酸化物から成るシェルとの被覆構造を有し、 NH_4^+ や PO_4^{3-} の同時除去などの複合的な吸着機能を有し、一般に使用される通液流速で不純物除去効率に優れている層状複水酸化物/ゼオライト複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

多孔体の重要な用途として吸着剤が挙げられる。この多孔体がイオン、ガスや微粒子等を吸着するには様々な駆動力があるが、その一つとして化学的な作用がある。その観点で考えると、吸着剤は大きく二つに分けることができる。例えば、アルミナ-シリカゲル、ゼオライト等は固体酸性を有し、アンモニア等の塩基性物質を強く吸着する。それに対し、 MgO や CaO 等は固体塩基性を有し、硫化水素等の酸性物質を強く吸着することができる。このように一つの吸着剤では、酸性・塩基性物質のどちらかしか吸着できないものが多い。

【0003】

複合吸着機能を有する、または、それを意識した吸着剤はこれまであまり多く研究されておらず、フライポンタイト($[\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_x][\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x]\text{O}_{10}[\text{OH}]_8$)とシリカゲルの複合体、ゼオライトとセピオライトの複合体が知られている程度である。前者では、フライポンタイトに両性吸着能が報告されているが、比表面積があまり大きくないと結晶性が良くないことなどによりそれほど高い複吸着能を有してはいない。後者では、さらに低い吸着能しか得られていない。また、陰イオン吸着体として層状複水酸化物が知られているがこのような物質を利用した複合体としては、層状複水酸化物-アルミナシリカゲル複合体(特許文献1)の報告がなされているのみである。

30

【特許文献1】特開2002-159849号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

40

セラミックス多孔体は一般的に耐熱性、耐化学性、耐候性に優れ、しかも環境調和的な素材が多い。このような観点から、大気や水環境の保全・浄化材料として適している。このような用途を考えると、例えば、湖沼や河川の水質保全ではアンモニアとリン酸イオンの両方を同時に除去することが必要であり、そのような両性的な吸着能を有する吸着剤の開発が求められている。

【0005】

すなわち近年、環境浄化や脱臭の目的で H_2S 、 CO_2 、メルカプタンなどの酸性ガスや NH_3 、アミンなどの塩基性ガス及び水質浄化のための NH_4^+ や PO_4^{3-} の同時除去などの複合的な吸着機能をもつ吸着剤の開発が求められている。

【0006】

50

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、酸性物質および塩基性物質の両物質に対して高い吸着能を有する層状複水酸化物／ゼオライト複合体およびその製造方法を提供するとともに、この層状複水酸化物／ゼオライト複合体を含む吸着剤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】

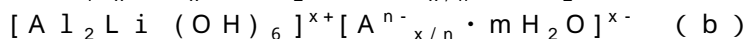
本発明者らは、上述の問題点を改善するため鋭意検討した結果、塩基性物質を多量に吸着するゼオライトと酸性物質を強く吸着する層状複水酸化物からなる複合体を合成することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明は以下の[1]～[7]に示される構成を講じることによって解決した。

[1] セラミックス多孔体からなる有害物質を吸着する吸着剤であって、前記セラミックス多孔体が、下記一般式(a)又は(b)で表される不定比化合物である層状複水酸化物(A)とゼオライト(B)を含有する層状複水酸化物／ゼオライト複合体からなることを特徴とする。

【0009】



(ここで、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < m$ 、 n は1から4の自然数、 M^{2+} はMg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等に代表される2価の金属の少なくとも1種、 M^{3+} はAl、Fe、Cr、Co、Ga、In等に代表される3価金属の少なくとも1種、 A^{n-} は、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、酒石酸イオンで表される n 価のイオン交換性アニオンの少なくとも1種である。)

[2] 前記ゼオライト(B)のイオン交換容量が 1.0 mmol g^{-1} 以上であることを特徴とする[1]記載の吸着剤。

[3] 前記ゼオライト(B)がA型ゼオライトであることを特徴とする[1]または[2]いずれかに記載の吸着剤。

[4] 前記ゼオライト(B)がX型ゼオライトであることを特徴とする[1]ないし、[2]いずれかに記載の吸着剤。

[5] 前記ゼオライト(B)のコア粒子の表面を層状複水酸化物(A)の微粒子シェルで被覆したコア-シェル構造を有することを特徴とする[1]から[4]いずれかに記載の吸着剤。

[6] コア粒子と微粒子シェルとが質量比1:0.25から1:0.001で存在する[5]に記載の吸着剤。

[7] 全体として、電子顕微鏡法による粒子径測定法で一次平均粒子径 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ を有するものである[6]に記載の吸着剤。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明では、定形粒子構造を有するゼオライトのスラリーを原料として使用し、アルカリ条件下において特定の2種以上の金属塩を含有する水溶液を添加することにより、ゼオライト(B)をコアとして、層状複水酸化物(A)をその表面に沈着させる。

【0011】

一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/z} \cdot mH_2O \cdots (a)$ で表される2価-3価の金属イオンの組み合わせと一般式 $[Al_2Li(OH)_6]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-} \cdots (b)$ で表されるLi(1価)-Al(3価)の金属イオンの組み合わせで基本層を構成する化合物が知られている。 M^{2+} はMg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等に代表される2価の金属の少なくとも1種、 M^{3+} は、Al、Fe、Cr、Ga、In等に代表される3価の金属の少なくとも1種、 A^{n-} は、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、酒石酸イオンで表わされる n 価のイオン交換性

10

20

30

40

50

アニオンの少なくとも1種である。2価 - 3価系では、一般式 (a) に示される不定比化合物であり ($0 < x < 0.4$)、多様な組み合わせ、組成比の化合物を合成することが可能である。結晶構造の概略は、二価金属 M^{2+} の一部を三価金属 M^{3+} が置換することによりプラス電荷を持った Brucite $Mg(OH)_2$ に類似の基本層ができることから、電気的中性を保つためにマイナス荷電の中間層からなる層状構造をとる。

【0012】

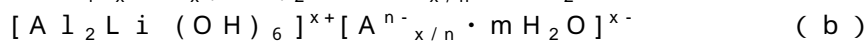
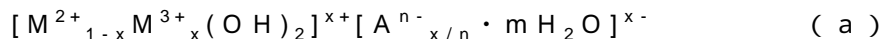
また、式 (b) で示される Li - Al 系 (一価金属と三価金属) においても類似の層状複水酸化物が得られることがクレイズ・アンド・クレイミネラルズ (Clays and Clay Minerals) 第30巻p180~184に報告されている。Al は Gibbsite 構造で配列し、その空位 (Vacancy) を Li イオンが占めて2次元的な layer を形成し、その電荷を補うために、層間にアニオンが組み込まれている。ここで、層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide: LDH) とは、以下に述べるハイドロタルサイト (Hydrotalcite) およびハイドロタルサイト類を含む総称である。

10

【0013】

ハイドロタルサイトは元々天然鉱物 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 \sim 5 H_2O$ に与えられた名称であるが、その後これと同じ結晶構造をもつ鉱物が多数発見され、合成もされた。それは次の一般式 (a) 又は (b) で表わされる。

【0014】



20

ここで、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < m$ 、 n は 1 から 4 の自然数、 M^{2+} は Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等に代表される 2 価の金属の少なくとも 1 種、 M^{3+} は Al、Fe、Cr、Ga、In 等に代表される 3 価の金属の少なくとも 1 種、 A^{n-} は、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、酒石酸イオンで表わされる n 価のイオン交換性アニオンの少なくとも 1 種である。

【0015】

上記一般式 (a) で M^{2+} が Mg^{2+} 、 M^{3+} が Al^{3+} である化合物がハイドロタルサイトと言われ、それ以外の一般式 (a) および一般式 (b) の化合物は通称ハイドロタルサイト類と呼ばれている。これらのハイドロタルサイトおよびハイドロタルサイト類はプラスに電荷した基本層と、そのプラスを電気的に中和するアニオンと結晶水を持つ中間層からなる構造単位を有し、構造破壊温度に違いがある他は殆ど似た性質を示すことが知られており、固体塩基性及び陰イオン交換能をもち、インターカレーション反応・再生反応といった特異的な反応を示す。なお、これらの化合物については「スメタイト研究会会報」"スメクタイト" (第6巻第1号P. 12 - 26、1996、5月) に詳しく説明されている。上記の層状複水酸化物の具体例としては、スティヒタイト、パイロオーライト、リーブサイト、タコヴァイト、オネサイト、アイオワイト等が挙げられる。

30

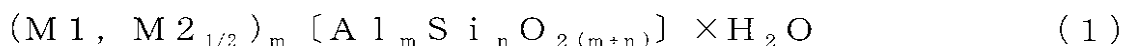
【0016】

本発明の複合体中のゼオライト (B) は、IUPAC で定義されるミクロ細孔 $0.5 \sim 2 nm$ を中心とした細孔直径を有する孔を持つ結晶性の多孔体であり、主に下記一般式で示される組成を有するアルミノシリケートに代表される。天然品として約 40 種以上、合成結晶として約 150 種以上が報告されている。

40

【0017】

【化1】



【0018】

〔式中、M1: Na^+ 、 K^+ 等の 1 価陽イオン、M2: Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等の 2 価陽イオン、 m 、 n 〕。

50

【0019】

本発明の複合体に用いるゼオライトは、定形粒子構造を有し、アンモニウムイオン等の陽イオンをイオン交換するものであれば、何れをも使用することができ、天然品及び合成品の特定のものにその使用を限定されるものではない。天然ゼオライトの例としては、ナトロライト、ゴンナルダイト、エディングトナイト、などに代表されるナトロライトグループ、アナルシム、リュースイト、ユガワラライトなどに代表されるアナルシムグループ、ギスモンダイン、ポーリンジャイト-K、フィリップサイト-Caなどに代表されるギスモンダイングループ、チャバザイト-Ca、エリオナイト-Na、ホージャサイト-Na、などに代表されるチャバザイトグループ、モルデナイト、フェリエライト-Mg、ミューティナアイトなどに代表されるモルデナイトグループ、ヒューランダイト-Ca、クリノプチロライト-Na、スティルバイト-Caなどに代表されるヒューランダイトグループ、コウレサイトなどに代表される構造未知のアルミノケイ酸塩グループなどの天然に産出する各グループのゼオライトおよび、A、L、X、Y、Na-P1、ZK-5、ZSM-11、などに代表される合成ゼオライトなどが挙げられるが、好ましくは粒度の均一な合成ゼオライトであり、より好ましくはシリカ・アルミナ質量比の差が小さいA、Xなどである。シリカ・アルミナ質量比の差が大き過ぎると、イオン交換容量が不十分であり、アンモニウムイオン等の陽イオン吸着特性が十分に発揮されない可能性がある。

10

【0020】

ゼオライトは、 SiO_4 と AlO_4 四面体のすべての酸素原子を頂点共有した三次元網目構造を有する。網目構造の中央部に存在する空洞および空洞を連絡する孔路の形状・サイズは結晶の種類により異なる。合成ゼオライトの中には同じマイクロ多孔体結晶として知られるアルミノホスフェートがあり、 AlO_4 と PO_4 四面体の酸素原子を頂点共有する三次元網目構造をもち、結晶の種類により空洞および孔路の形状・サイズを異にする多孔構造を有する。上記ゼオライトおよびアルミノホスフェート等のマイクロ多孔体結晶は、空洞の構造および化学組成に基づく特性として吸着作用やイオン交換作用等の特異な機能を有し、分子を大きさにより篩分ける分子ふるい、クラスターの閉じ込め、あるいは触媒担体等の用途に利用されている。

20

【0021】

三次元網目構造を成す骨格構成元素は、ゼオライトを構成する元素のうち、イオン交換による交換可能な元素を除いた元素を意味している。 SiO_4 - AlO_4 四面体からなる網目骨格を有するアルミノシリケートにおいて、例えばその SiO_4 の Si の一部がそれと同じイオン価の元素である Ti で置換されている結晶は、 Si 、 Al 、 O 、および Ti を骨格構成元素とする結晶であり、また AlO_4 - PO_4 四面体からなる網目骨格のアルミノホスフェートにおいて、例えばその AlO_4 の Al の一部がそれと同じイオン価の元素である Ga 、 Fe 等で置換されている結晶は、 Al 、 P 、 O と共に Ga 、 Fe を骨格構成元素とする結晶である。

30

【0022】

合成原料に用いられる Si 源、 Al 源、 Ti 源、 P 源、 Ga 源、及び Fe 源等には特に制限がなく、例えば、 SiO_4 - AlO_4 系の合成ゼオライトの場合、両者を混合した際に反応し易いものが好適に用いられ、 Si 源としてはメタケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、テトラエチルオルソシリケート等が好ましく、 Al 源としては、アルミン酸ナトリウム、ペーサイトやプソイドペーサイト、アルミニウムイソプロポキシド等が好ましい。

40

【0023】

前記ゼオライト中に含まれる交換性の陽イオンは、原料由来によるものやイオン交換反応によって付加したもので制限されるものではない。アルカリ金属の例としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等が挙げられ、アルカリ土類金属の例としてはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムが挙げられる。また、2種以上の金属イオンを含有してもよい。

【0024】

50

また、層状複水酸化物(A)は固体塩基性及び陰イオン交換性をもち、インターカレーション反応以外にも再生反応といった特異な反応を示す。したがって、層状複水酸化物(A)が400以上で加熱処理した熱分解物であっても目的の機能を発現させることが可能である。その場合、層状複水酸化物(A)の熱分解物は陰イオン含有水溶液中で層間に陰イオンを吸蔵させながら層状構造を再生する。

【0025】

本発明の複合体中に使用するゼオライトのイオン交換容量は乾燥試料で 1.0 mmol g^{-1} 以上であることが好ましく、 3.0 mmol g^{-1} 以上であることが更に好ましい。1.0 mmol g^{-1} 以下ではアンモニウムイオン等のカチオンを除去する性能が著しく低下する恐れがある。

10

【0026】

本発明の複合体中に使用するA型ゼオライト(構造コードLTA)は、Si/Alモル比が0.7~1.2の立方晶系のゼオライトである。Al濃度が最も高い組成のゼオライトであるためイオン交換容量が最も高く、アンモニウムイオンなどのカチオン種を多量に取り込めることから本発明の複合体のコア材として好適である。

【0027】

本発明の複合体中に使用するX型ゼオライト(構造コードFAU)は、Si/Alモル比は1.0~1.5の立方晶系のゼオライトである。A型ゼオライトと同様ソーダライトケージで構成されるが6員環の窓の他に円形12員環のスーパーケージ有するゼオライト種であり、容易にアンモニウムイオン等のカチオン種をケージ中に取り込むことが出来る。

20

【0028】

本発明では、このようなゼオライトのうち定形粒子構造を有するものをコアとして利用し、層状複水酸化物をその表面に被覆して、層状複水酸化物/ゼオライト複合体自体が定形粒子を成すと共に、両者のイオン交換性を利用して両性イオン交換体粒子を製造するものである。

【0029】

更にまた、層状複水酸化物のシェルの形成は、層状複水酸化物/ゼオライト複合体の製造の点でも優れた利点を与える。即ち、このシェル構造を有する粒子は、水切れ性や濾過性に顕著に優れており、デカンテーションや濾過による母液からの分離や水洗等の操作が短時間の内に行えるという利点を与えると共にフィルターなどに応用した際に圧力損失の少ない優れたフィルター材としての性能を発揮する。

30

【0030】

本発明の層状複水酸化物/ゼオライト複合体においては、コア粒子と微粒子シェルとが1:0.25~1:0.001、最も好適には、1:0.2~1:0.05の重量比で存在する。シェルを構成する層状複水酸化物は、1次粒径の微細なものであるが、このシェルは、後述するとおり、嵩高なソフトな状態で存在する。

【0031】

固体酸性を有するゼオライト、及び固体塩基性を有する層状複水酸化物は、いずれも室温付近と比較的低い温度において、溶液中から容易にしかも大量に合成できる長所を持っている。本発明は合成あるいは天然から産出・精製されたゼオライトのスラリーを一定のアルカリ条件に調整しながら、2種以上の水溶性金属塩を添加することによって層状複水酸化物の被覆の析出が起こるといった現象を見出したことによるものである。

40

【0032】

本発明の複合体は、電子顕微鏡法による粒子径測定法で一次平均粒子径が0.1~300 μm 、特に1~150 μm の範囲にある。不純物除去作用の点でいえば、用いる粒子の粒径には一定の好適範囲があり、上記粒径のものは、不純物除去作用に優れている。この場合、粒子径の測定は、粒子自身の凝集性が強いという性質をもっているため沈降重量法や遠心沈降光透過法、レーザー回折・光散乱法などの測定法では凝集した二次粒子の粒径を区別できない可能性があるため、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡により直接観察

50

し、個々の粒子の長短径の平均値を求め、個数基準による各フラクションの対数正規分布から平均粒子径を求める。

【 0 0 3 3 】

上記過程で形成される層状複水酸化物の被覆は、特異な被覆構造を有している。即ち、この層状複水酸化物の被覆は、微粉の状態で遊離すること殆どなく（粉立ちが少なく）、バルキーな状態で前述したゼオライトコアの表面に確実に付着している。

【 0 0 3 4 】

つぎに、固体酸性を有するゼオライトの表面に固体塩基性を有する層状複水酸化物の被覆層を有する複合体の調製方法について述べる。ここでは、ゼオライトサスペンション中での沈澱法によるゼオライト表面での層状複水酸化物の合成について説明する。本発明の層状複水酸化物 - ゼオライト複合体の製造方法は、概略つぎの工程からなっている。すなわち、まず、2価金属塩と3価金属塩又はアルミニウム塩とリチウム塩の混合水溶液を調製する(Ⅰ)。つぎに、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ水溶液と工程(Ⅰ)で調製した混合水溶液を同時に少量ずつゼオライト含有水に投入し共沈ゲルを生成する(Ⅱ)。

【 0 0 3 5 】

これを層状複水酸化物の生成に適したpH10付近に調整して室温ないしは比較的温度の低い(40~200程度)水熱条件下で熟成・反応(Ⅲ)させて複合体を作製することにより層状複水酸化物粒子の成長を抑制し、複合体を得ることが可能である。

【 0 0 3 6 】

得られた生成物をろ過し、蒸留水で洗浄を行った後の乾燥生成物をした。上記の製造方法で得られた生成物を400~800の温度で数時間焼成することによって層状複水酸化物が熱分化し、表面被覆層に層状構造の再生機能を具備することが可能である。水及び陰イオン性化合物を層状構造の再構築により層間に取り込むことが可能である。但し、800以上の高温で熱分解するとスピネルを形成するので再構築能を喪失する恐れがある。

【 0 0 3 7 】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。尚、層状複水酸化物/ゼオライト複合体の物性評価は以下のようにして実施した。

〔 評価項目 〕

< 組成 >

走査型電子顕微鏡〔日本電子(株)製〕JSM-5800LVを用いて15kVで観察を行った際に、接続したエネルギー分散型X線分析装置〔日本電子(株)製〕JED-2110を用いて測定を行い、組成を決定した。

< X線回折 >

X線回折装置〔理学電機(株)製〕RINT2200を用い、40kV/40mAで発生させたCuK線を使用し、発散スリット角1度、発散縦制限スリット10mm、散乱スリット1.25mm、受光スリット0.3mm、スキャンスピード2度/分、サンプリング幅0.02度の条件で測定を行った。

< 粒子形態 >

走査型電子顕微鏡〔日本電子(株)製〕JSM-5800LVを用いて加速電圧15kVで粒子形態観察を行った。

< 吸着特性 >

50mlポリエチレン製遠心沈殿管に得られた試料0.1gを入れて、10mMのNH₄Cl水溶液(10mM、30ml)及びH₃PO₄水溶液(10mM、30ml)をそれぞれ加え、室温で24時間攪拌振とし、1時間静置後、メンブランフィルター(0.2μm)で濾過、濾液を下記の方法で分析した。

【 0 0 3 8 】

アンモニウムイオン分析：アンモニア電極(Toa Dempa Kogyo IM-20B, ammonia electrode Ae-235)によりアンモニウムイオ

10

20

30

40

50

ン濃度を定量し、吸着材 1 g 当りの吸着量を求めた。磷酸イオン分析：発光分光装置 I C P (S E I K O S P 4 0 0 0) にて磷酸イオン濃度を定量し、吸着材 1 g 当りの吸着量を求めた。A 型ゼオライト ($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) (ゼオライト A - 4 粉末 和光純薬工業株式会社製) 及び L D H (実施例 1 使用の原料より合成) を参照試料とした。

【 0 0 3 9 】

L D H 調製には、塩化マグネシウム六水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 試薬特級 和光純薬工業株式会社製、塩化アルミニウム六水和物 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 試薬特級 和光純薬工業株式会社製、水酸化ナトリウム (NaOH) 試薬特級 和光純薬工業株式会社製を使用した。

10

【 実施例 1 】

【 0 0 4 0 】

A 型ゼオライト (合成ゼオライト A - 4 粉末 , $t h r o u g h 75 \mu m$, 和光純薬工業株式会社製) を使用し、A 型ゼオライト : 蒸留水 = 1 . 0 g : 1 0 0 m L の懸濁液を常温で攪拌しながら配合比 $\text{Mg} / \text{Al} = 3 / 1$ ($m o l \%$ 比) の 0 . 0 3 M $\text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 混合水溶液 2 5 m L を滴下速度 1 . 7 m L / 分 で滴下した。この際、 $p H 10$ に保つために 0 . 1 M NaOH を同時滴下した。その後、得られた懸濁液 6 0 m L をフッ素樹脂容器 (1 0 0 m L 容量) に入れて蓋をし、それらをステンレス鋼容器に入れて密閉し、オープン中で 1 5 0 、 2 4 時間熟成を行った。反応後の試料をろ過し、5 0 、 2 4 時間乾燥して層状複水酸化物 / ゼオライト複合体を得た。

20

【 0 0 4 1 】

出発物質である A 型ゼオライトと得られた複合体の走査型電子顕微鏡 (S E M) による観察像及び波長分散型 X 線による元素分析 (E D S) の結果を図 1 (a) 、 図 1 (b) 及び図 2 (a) 、 図 2 (b) にそれぞれ示す。層状複水酸化物がゼオライト粒子の表面に生成していることが分かった。更に複合体の X 線回折パターンを図 3 に示す。元素分析の結果から複合体に Mg が検出され、ゼオライトの組成を考慮して、その Mg / Al 比は L D H の構成組成 $\text{Mg} / \text{Al} = 3 / 1$ ($m o l \%$ 比) と良く一致していた。更に S E M 像と X 線回折パターンの結果も層状複水酸化物 / ゼオライト複合体が合成できたことを示唆している。表 1 に示す吸着特性のテストの結果、A 型ゼオライトと L D H 単体では成しえなかったアンモニウムイオン及び磷酸イオンの双方を吸着できることが確認された。

30

【 実施例 2 】

【 0 0 4 2 】

実施例 1 に記載の $\text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 混合水溶液 (配合比 $\text{Mg} / \text{Al} = 3 / 1$ ($m o l \%$ 比)) の濃度を 0 . 1 M に変えた以外は全て実施例 1 と同様にして層状複水酸化物 / ゼオライト複合体を合成した。走査電子顕微鏡での観察 (図 4 (a) 参照) をした結果、実施例 1 との形状の類似から層状複水酸化物がゼオライト粒子の表面に生成していることが分かった。表 1 に示す吸着特性のテストの結果、A 型ゼオライトと L D H 単体では成しえなかったアンモニウムイオン及び磷酸イオンの双方を吸着できることが確認された。更に $\text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3$ 混合水溶液の濃度に依存して磷酸イオンの吸着量を制御できることを示唆している。

40

【 実施例 3 】

【 0 0 4 3 】

実施例 1 に記載の A 型ゼオライトを X 型ゼオライト (合成ゼオライト F - 9 粉末 , $t h r o u g h 75 \mu m$, 和光純薬工業株式会社製) に変えた以外は全て実施例 1 と同様にして層状複水酸化物 / ゼオライト複合体を合成した。走査電子顕微鏡での観察 (図 5 参照) をした結果、実施例 1 との形状の類似から層状複水酸化物がゼオライト粒子の表面に生成していることが分かった。表 1 に示す吸着特性のテストの結果、A 型ゼオライトと L D H 単体では成しえなかったアンモニウムイオン及び磷酸イオンの双方を吸着できることが確認された。

【 0 0 4 4 】

50

【表 1】

	NH ₄ ⁺ 濃度 (mmol g ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ 濃度 (mmol g ⁻¹)
実施例 1	1.80	0.72
実施例 2	1.72	0.96
実施例 3	1.10	0.83
A型ゼオライト	1.77	0.40
LDH	0.10	1.41

10

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明は、定形粒子構造を有するゼオライトのスラリー中で層状複水酸化物(LDH)の沈澱法を用いたことによりゼオライトのコアと、LDHのシェルとから成る複合粒子を形成させることができた。本発明の層状複水酸化物/ゼオライト複合体では、アンモニア等の塩基性物質とリン酸等の酸性物質双方に対する吸着能を有し、しかも粒子径の小さいLDHを含有するにもかかわらず水切れ性や濾過性に顕著に優れており、フィルターなどに使用する吸着剤に適している。

20

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】(a) A型ゼオライトの図面代用SEM像, (b) EDS分析結果。

【図2】(a) 0.03M MgCl₂-AlCl₃混合水溶液(Mg/Al=3)、150 で合成したA型ゼオライト-LDH複合体の図面代用SEM像, (b) EDS分析結果。

【図3】実施例1のA型ゼオライト-LDH複合体のX線回折パターン。

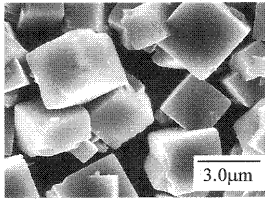
30

【図4】(a) 0.1M MgCl₂-AlCl₃混合水溶液(Mg/Al=3)、150 で合成したA型ゼオライト-LDH複合体の図面代用SEM像, (b) EDS分析結果。

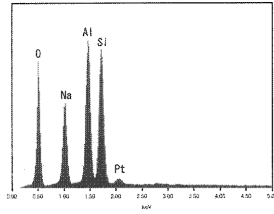
【図5】0.03M MgCl₂-AlCl₃混合水溶液(Mg/Al=3)、150 で合成したX型ゼオライト-LDH複合体の図面代用SEM像。

【図 1】

(a)

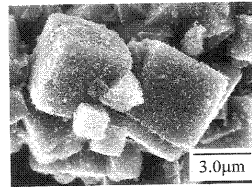


(b)

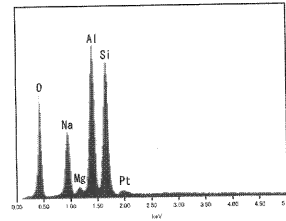


【図 2】

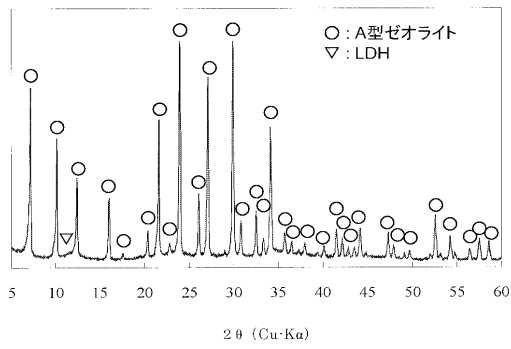
(a)



(b)

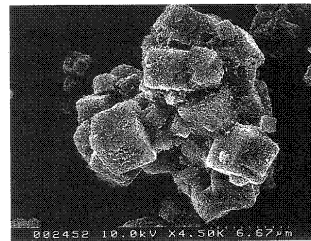


【図 3】

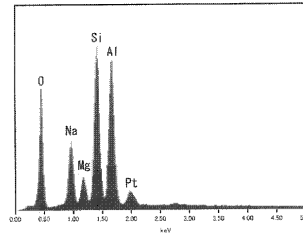


【図 4】

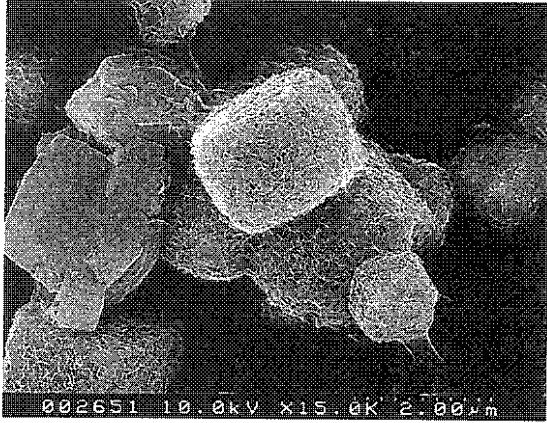
(a)



(b)



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 守吉 佑介

東京都世田谷区砧 8 - 2 - 27

(72)発明者 渡辺 雄二郎

東京都多摩市中沢 1 - 17 - 1 ヴェルデコート多摩センター 210号

(72)発明者 橋本 正

千葉県市川氏原木 1 - 11 - 5

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 国際公開第 2004/020092 (WO, A1)

特開 2003 - 146651 (JP, A)

特開平 05 - 125223 (JP, A)

特開平 09 - 208336 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54