

(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2010-143796

(P2010-143796A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.
C 0 1 B 39/52 (2006.01)F 1
C 0 1 B 39/52テーマコード (参考)
4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2008-323928 (P2008-323928)
(22) 出願日 平成20年12月19日 (2008.12.19)(71) 出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町4560番地
(72) 発明者 山本 和明
山口県周南市開成町4560番地 東ソー
株式会社南陽事業所内
(72) 発明者 吉田 智
山口県周南市開成町4560番地 東ソー
株式会社南陽事業所内
Fターム(参考) 4G073 BA04 BA57 BA63 BD21 CZ16
FA10 FB03 FC25 FC30 FD01
GA01 GA11 GA12 UA01 UA06
UA08 UB19 UB47 UB48

(54) 【発明の名称】 ソーダライト粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ソーダライト粉末は燃焼触媒の原料として有用であるが、凝集したものでは十分な性能が得られなかった。

【解決手段】レーザー回析・光散乱法で測定される平均粒径が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ で、BET比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Si/Alモル比が $0.9 \sim 1.1$ であるソーダライト粉末を、Si/Alモル比 $0.9 \sim 1.1$ 、Na/Alモル比 $5 \sim 9$ の原料組成物を $2 \sim 65$ で混合して結晶化させることによって製造する。レーザー回析・光散乱法で測定される平均粒径(D_d)とBET比表面積より求められる平均粒径(D_s)の比(D_d/D_s)が $1 \sim 3$ であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レーザー回析・光散乱法で測定される平均粒径が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ で、BET比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、且つ Si / Al モル比が $0.9 \sim 1.1$ であるソーダライト粉末。

【請求項 2】

レーザー回析・光散乱法で測定される平均粒径 (D_d) と BET 比表面積より求められる平均粒径 (D_s) の比 (D_d / D_s) が $1 \sim 3$ である請求項 1 記載のソーダライト粉末。

【請求項 3】

ソーダライト製造において、原料組成物の Si / Al モル比が $0.9 \sim 1.1$ で、Na / Al モル比が $5 \sim 9$ であり、Si 源と Al 源の混合温度が $2 \sim 65$ である請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載のソーダライト粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ソーダライト粉末の微細高分散化及びその製造方法に関するものである。本発明のソーダライト粉末は、例えば、樹脂等添加剤、酸性排ガス処理、放射性物質処理、燃焼触媒等の用途に有用である。

【背景技術】

【0002】

ソーダライトはゼオライトの一種である。

【0003】

ゼオライトは、その骨格組成や細孔構造等から、吸着能、イオン交換能、固体酸性等を発現し得る無機材料であり、その特性を活かした機能材料が開発され利用されている。その中でソーダライトは例えば、樹脂への添加剤やディーゼルエンジンの排ガス中のパーティキュレート (PM) の燃焼触媒として開発されており、その機能の発現および高機能化には粒径の制御特に微細高分散化が有用である。

【0004】

ゼオライトの合成は、通常ケイ酸ソーダ、ヒュームドシリカ等の Si 源、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム等の Al 源、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の鹼化剤、および水と場合によっては構造指向剤 (SDA) を混合し、非晶質ヒドロゲルを調製し、所定の温度に加熱することで合成される。ソーダライトは、過剰の鹼化剤のもとで加熱処理することにより合成できることが知られている。

【0005】

ソーダライトに関しては、粒径が 37 nm を有すソーダライトの合成が開示されている (例えば、特許文献 1)。しかしながら、得られたソーダライトの組成は $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 13.9 であり、この様に $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が大きいものは燃焼触媒の原料としては適さないものであった。又、珪藻土からのハイドロソーダライトの合成が開示されている (例えば、特許文献 2)。しかしながら、得られたソーダライトは数十 μm であり、微細なものではなかった。

【0006】

又、ナノサイズを有すソーダライトとして、 $20 \sim 40 \text{ nm}$ のソーダライト結晶が 80 nm に凝集したソーダライトが非特許文献 1 に報告されている。しかしそこで報告されているソーダライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 4 であり、やはり燃焼触媒の原料には適さないものであった。

【0007】

【特許文献 1】特開平 08 - 500574 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 236213 号公報

【非特許文献 1】Synthesis of Nanometer - sized Soda
lite Without Adding Organic Additives, L

10

20

30

40

50

a n g m u i r 2 0 0 8 , 2 4 , 6 9 5 2 - 6 9 5 8

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、微細高分散なソーダライト粉末を、工業材料として入手が容易で且つ安価に提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、本発明の微細高分散なソーダライト粉末を製造する方法において、特に S i 源、A l 源及び鉱化剤からなる原料組成物とその混合状態と粉体物性の関連に着目して鋭意検討した結果、工業的に容易に且つ低コストで提供可能な方法で微細高分散なソーダライトが得られることを見出し、本発明を完成したものである。

10

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明の平均粒径 (D_d) は、レーザー回析・光散乱法 (動的光散乱法も含む) により測定した平均粒径である。測定方法としては、特に限定するものではないが、例えばソーダライト粉末を純水に加え超音波洗浄器で数分間分散させた後、粒度分布測定装置で測定できる。

【0012】

20

上記の様に本発明の平均粒径 (D_d) は、水中に分散した粒子の径を測定したものであり、SEM や TEM 観察で見られるソーダライトの結晶の分散状態を知ることができる。

【0013】

本発明のソーダライトの平均粒径 (D_d) は $0.2 \sim 2 \mu m$ である。 $0.2 \mu m$ 未満の場合、粒子間の凝集が強く高分散化が難しい。又、水中に分散したソーダライト粒子の取り出しが難しく、工業的に好ましくない。一方、 $2 \mu m$ を越える場合、微細化が不十分である。

【0014】

本発明の BET 比表面積は、吸着分子に窒素を用いた一般的なものである。ソーダライトは、A 型、X 型、Y 型、ZSM-5 等のゼオライトの様にその骨格構造中の細孔には窒素は入らないため、得られる BET 比表面積は粉体の外表面を示す値であり、粉体の粒子径を知ることが出来る。

30

【0015】

本発明のソーダライトの BET 比表面積は $3 \sim 50 m^2 / g$ である。 $3 m^2 / g$ 未満の場合、微細化が不十分である。一方、 $50 m^2 / g$ を越える場合、粒子間の凝集が強くなる傾向があり、高分散化が難しい。

【0016】

本発明の Si / Al モル比は、一般的な分析方法で測定できる。例えば、ICP 発光分光分析、蛍光 X 線分析等で測定できる。

【0017】

40

本発明のソーダライトの Si / Al モル比は $0.9 \sim 1.1$ である。 0.9 未満の場合、本発明のソーダライトを満足しない。一方、 1.1 を越える場合も本発明のソーダライトを満足しない。

【0018】

本発明のソーダライトは、レーザー回析・光散乱法で測定される平均粒径 (D_d) と BET 比表面積より求められる平均粒径 (D_s) の比 (D_d / D_s) が $1 \sim 3$ であることが好ましい。

【0019】

レーザー回析・光散乱法で測定される平均粒径 (D_d) と BET 比表面積より求められる平均粒径 (D_s) の比 (D_d / D_s) は、ソーダライト結晶の分散性を表すもので、1

50

が単分散である。単分散が1であるため、これを下回ることではなく、一方、3を越える場合、分散性が不十分である。

【0020】

尚、ここで言うBET比表面積(S)より求められる平均粒径(Ds)とは $Ds = 6 / (2.16 \times S)$ 、から求めたものである。ここでソーダライトの密度は、 2.16 g/cm^3 を用いている。

【0021】

次に、本発明のソーダライト粉末を製造する方法を説明する。

【0022】

ソーダライトの製造は、Si源、Al源、Na源及び水を秤量し所定の原料組成物となるように混合する工程、その混合液を所定の温度で加熱処理しソーダライトとする結晶化工程、得られたスラリーのろ過水洗工程、及び乾燥工程からなる。

【0023】

本発明のソーダライトの原料組成物は、Si/Alモル比で0.9~1.1である。原料組成物のSi/Alモル比が0.9未満の場合、本発明のソーダライトを得ることが難しい。一方、1.1を越える場合も本発明のソーダライトを得ることが難しい。

【0024】

本発明のSi源としては、特に限定するものではなく、例えば、ホワイトカーボン、ケイ酸ソーダ、ヒュームドシリカ、シリカゾル等を使用することが出来る。本発明のAl源としては、特に限定するものではなく、例えば、水酸化アルミニウム、アルミン酸ソーダ等を使用することが出来る。

【0025】

本発明のソーダライトの原料組成物は、Na/Alモル比で5~9である。仕込みのNa/Alモル比が5未満の場合、本発明を満足する微粒子化が難しい。一方、9を越える場合、本発明を満足する高分散化が難しい。

【0026】

本発明のNa源としては、特に限定するものではないが、例えば、NaOH、48%NaOH水溶液等を使用することが出来る。

【0027】

本発明においては、Si源とAl源の混合温度は2~65である。混合温度が2未満の場合、工業的に難しい。一方、65を越える場合、本発明を満足する微細高分散化が難しい。

【0028】

本発明のソーダライト粉末の製造において、微細で高分散なソーダライト粉末が得られる理由は明確ではないが、本発明の方法によりSi源とAl源の均一混合液となり、均一な結晶成長が生じることによると推察している。

【0029】

上記の方法で得られた混合液を、加熱処理、固液分離・水洗および乾燥することでソーダライトが得られる。加熱処理は、特に限定するものではなく、加熱温度が70~98程度で、加熱時間が3時間~3日程度であれば良い。又、加熱処理において、攪拌しても良いし静置でも良い。固液分離・水洗及び乾燥は、特に限定するものではなく、一般的な方法を用いることができる。

【発明の効果】

【0030】

本発明の微細高分散なソーダライトは、例えば樹脂への添加剤やディーゼルエンジンの排ガス中のパティキュレート(PM)の燃焼触媒等として優れている。本発明の方法によれば、微細高分散なソーダライト粉末が容易で且つ比較的安価に製造できる。

【実施例】

【0031】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるもの

10

20

30

40

50

ではない。

【0032】

尚、以下の記載における、平均粒径 (D_d) の測定は、ソーダライト粉末を純水で約 1 wt % スラリーとし超音波分散機 (日本精機製作所製、MODEL US-1507) にて 30 秒間分散させたスラリーを、マイクロトラック HRA (日機装 (株)) で測定したものであり、BET 比表面積は、250、40 分間熱処理した後、BET 法比表面積測定装置 (micromeritics 社製、Flow Sorb III) で測定したものである。

【0033】

実施例 1

10

純水 28 g とアルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 ; 19.6 wt %) 70.2 g と水酸化ナトリウム水溶液 ($NaOH$; 48 wt %) 80.7 g を混合した液に、ケイ酸ソーダ (SiO_2 ; 28 wt %) 56.4 g に純水 65 g を加えた液を、攪拌しながら 1 分程度で添加した。この温度は 60 であった。この混合液の Si/Al モル比は 1.0 で、 Na/Al モル比は 6.0 である。

【0034】

上記の混合液を 5 で 2 時間熟成の後、98 に加熱し 24 時間静置で結晶化させた。得られたスラリーを放冷後、ろ過し 1 L の純水で水洗した後、110 で 15 時間乾燥した。

【0035】

20

得られた粉末を XRD で測定した所、ソーダライトであった。尚、ソーダライト以外の回析線は見られなかった。ICP 発光分光分析による組成分析により、 Si/Al モル比は 1.0 であった。

【0036】

平均粒径 (D_d) は $1.92 \mu m$ であり、BET 比表面積は $3.5 m^2/g$ 、(D_d/D_s) は、1.6 であった。

【0037】

実施例 2

30

純水 28 g とアルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 ; 19.6 wt %) 70.2 g と水酸化ナトリウム水溶液 ($NaOH$; 48 wt %) 80.7 g を混合した液に、ケイ酸ソーダ (SiO_2 ; 28 wt %) 56.4 g に純水 65 g を加えた液を、攪拌しながら 1 分程度で添加した。この温度は 5 であった。この混合液の Si/Al モル比は 1.0 で、 Na/Al モル比は 6.0 である。

【0038】

上記の混合液を 5 で 2 時間熟成の後、90 に加熱し 24 時間静置で結晶化させた。得られたスラリーを放冷後、ろ過し 1 L の純水で水洗した後、110 で 15 時間乾燥した。

【0039】

得られた粉末を XRD で測定した所、ソーダライトであった。尚、ソーダライト以外の回析線は見られなかった。ICP 発光分光分析による組成分析により、 Si/Al モル比は 1.0 であった。

40

【0040】

平均粒径 (D_d) は $0.81 \mu m$ であり、BET 比表面積は $7.4 m^2/g$ 、(D_d/D_s) は、2.1 であった。

【0041】

実施例 3

50

純水 3 g とアルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 ; 19.6 wt %) 32.8 g と水酸化ナトリウム水溶液 ($NaOH$; 48 wt %) 58.2 g を混合した液に、ケイ酸ソーダ (SiO_2 ; 28 wt %) 26.4 g に純水 30 g を加えた液を、攪拌しながら 1 分程度で添加した。この温度は 3 であった。この混合液の Si/Al モル比は 1.0 で、 Na

/ Al モル比は 6 . 0 である。

【 0 0 4 2 】

上記の混合液を 3 で 2 時間熟成の後、90 に加熱し 2 4 時間静置で結晶化させた。得られたスラリーを放冷後、ろ過し 1 L の純水で水洗した後、110 で 1 5 時間乾燥した。

【 0 0 4 3 】

得られた粉末を X R D で測定した所、ソーダライトであった。尚、ソーダライト以外の回析線は見られなかった。I C P による組成分析により、Si / Al モル比は 1 . 0 であった。

【 0 0 4 4 】

平均粒径 (D d) は 0 . 3 4 μ m であり、B E T 比表面積は 2 3 . 2 m² / g、(D d / D s) は、2 . 8 であった。

10

【 0 0 4 5 】

比較例 1

純水 5 3 g とアルミン酸ソーダ水溶液 (Al₂O₃ ; 1 9 . 6 w t %) 9 6 . 9 g と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH ; 4 8 w t %) 8 1 . 2 g を混合した液に、ケイ酸ソーダ (SiO₂ ; 2 8 w t %) 7 5 . 8 g に純水 9 2 g を加えた液を、攪拌しながら 1 分程度で添加した。この温度は 7 0 であった。この混合液の Si / Al モル比は 1 . 0 で、Na / Al モル比は 5 . 0 である。

【 0 0 4 6 】

上記の混合液を 7 0 で 2 時間熟成の後、98 に加熱し 2 4 時間静置で結晶化させた。得られたスラリーを放冷後、ろ過し 1 L の純水で水洗した後、110 で 1 5 時間乾燥した。

20

【 0 0 4 7 】

得られた粉末を X R D で測定した所、ソーダライトであった。尚、ソーダライト以外の回析線は見られなかった。I C P 発光分光分析による組成分析により、Si / Al モル比は 1 . 0 であった。

【 0 0 4 8 】

平均粒径 (D d) は 5 . 2 μ m であり、B E T 比表面積は 2 . 9 m² / g、(D d / D s) は、5 . 4 であった。

30

【 0 0 4 9 】

比較例 2

純水 3 1 g とアルミン酸ソーダ水溶液 (Al₂O₃ ; 1 9 . 6 w t %) 3 0 . 8 g と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH ; 4 8 w t %) 3 5 . 4 g を混合した液に、ケイ酸ソーダ (SiO₂ ; 2 8 w t %) 2 4 . 8 g に純水 2 9 g を加えた液を、攪拌しながら 1 分程度で添加した。この温度は 5 であった。この混合液の Si / Al モル比は 1 . 0 で、Na / Al モル比は 1 0 . 0 である。

【 0 0 5 0 】

上記の混合液を 5 で 2 時間熟成の後、90 に加熱し 2 4 時間静置で結晶化させた。得られたスラリーを放冷後、ろ過し 1 L の純水で水洗した後、110 で 1 5 時間乾燥した。

40

【 0 0 5 1 】

得られた粉末を X R D で測定した所、ソーダライトであった。尚、ソーダライト以外の回析線は見られなかった。I C P 発光分光分析による組成分析により、SiO₂ / Al₂O₃ モル比は 1 . 0 であった。

【 0 0 5 2 】

平均粒径 (D d) は 0 . 4 7 μ m であり、B E T 比表面積は 1 2 3 m² / g、(D d / D s) は、2 1 . 0 であった。