

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-521986

(P2006-521986A)

(43) 公表日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 39/46 (2006.01)</b>	CO1B 39/46	4G066
<b>BO1J 20/18 (2006.01)</b>	BO1J 20/18	4G073
<b>AO1N 59/06 (2006.01)</b>	AO1N 59/06	4H011
<b>AO1N 59/16 (2006.01)</b>	AO1N 59/16	A
<b>AO1P 3/00 (2006.01)</b>	AO1N 59/16	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-503994 (P2006-503994)  
 (86) (22) 出願日 平成16年4月2日 (2004.4.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年10月31日 (2005.10.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2004/000428  
 (87) 国際公開番号 W02004/087573  
 (87) 国際公開日 平成16年10月14日 (2004.10.14)  
 (31) 優先権主張番号 2003901594  
 (32) 優先日 平成15年4月4日 (2003.4.4)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

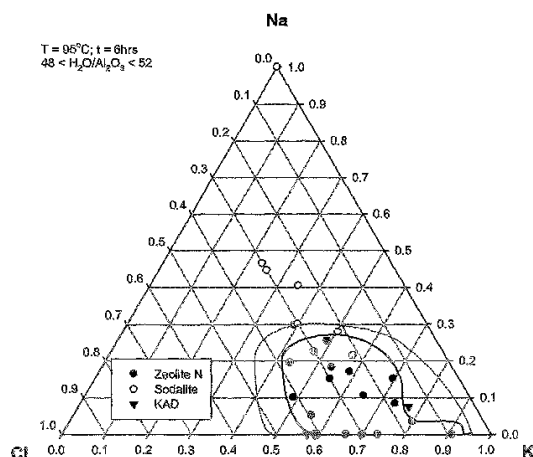
(71) 出願人 505371520  
 ナノケム ホールディングズ プロプライ  
 エタリー リミテッド  
 NANO CHEM HOLDINGS P  
 TY LTD  
 オーストラリア国 4070 クイーンズ  
 ランド州 セント ルシア ユニバーシテ  
 ィー オブ クイーンズランド リサーチ  
 ロード ゲアマン ラボラトリーズ レ  
 ベル 6  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライトN構造のアルミノケイ酸塩

## (57) 【要約】

(i) 水溶性 1 価カチオン、ヒドロキシルアニオン溶液、およびアルミノケイ酸塩を組み合わせ、pH が 10 を超え、 $H_2O/Al_2O_3$  比が 30 ~ 220 である混合物を得る工程と、(ii) 該得られた混合物を、50 ~ 該混合物の沸点に、1 分 ~ 100 時間かけて加熱して、X 線回折または他の適切な特性によって測定されるゼオライトN構造の結晶生成物を形成する工程と、(iii) 該混合物から該ゼオライトN生成物を固形物として分離する工程とからなる、ゼオライトN構造のアルミノケイ酸塩の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( i ) 水溶性 1 価カチオン、ヒドロキシルアニオン溶液、およびアルミノケイ酸塩を組み合わせて、pH が 10 を超え、 $H_2O / Al_2O_3$  比が 30 ~ 220 である混合物を得る工程と、

( i i ) 得られた混合物を、50 ~ 該混合物の沸点に、1 分 ~ 100 時間かけて加熱して、X 線回折または他の適切な特性によって測定されるゼオライト N 構造の結晶生成物を形成する工程と、

( i i i ) 該混合物から該ゼオライト N 生成物を固形物として分離する工程とからなる、ゼオライト N 構造のアルミノケイ酸塩の製造方法。

10

## 【請求項 2】

工程 ( i ) における前記水溶性 1 価カチオンが、アルカリ金属、アンモニウムイオン、またはこれらのイオンの混合物である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記アルカリ金属がカリウムイオンからなる請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記アルカリ金属がナトリウムイオンからなる請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記アルカリ金属がカリウムおよびナトリウムイオンの両方からなる、請求項 2 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記 1 価カチオンがカリウムおよびナトリウムイオンの両方からなる、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 7】

工程 ( i ) の前記得られた混合物がハロゲン化物も含む、前記請求項のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ハロゲン化物が塩素である、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ヒドロキシルイオン溶液の pH が 13 を超える、前記請求項のいずれかに記載の方法

30

## 【請求項 10】

工程 ( i i ) で前記得られた混合物を 80 ~ 95 に加熱する、前記請求項のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 11】

前記アルミノケイ酸塩の Si : Al 比が 1.0 ~ 5.0 である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 12】

前記アルミノケイ酸塩の Si : Al 比が 1.0 ~ 3.0 である、請求項 11 に記載の方法

40

## 【請求項 13】

前記アルミノケイ酸塩が粘土である、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記粘土がカオリン、モンモリロナイト、またはその混合物である、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

工程 ( i i ) で前記加熱を 2 ~ 24 時間かけて行う、前記請求項のいずれかに記載の方法

## 【請求項 16】

工程 ( i ) の前記混合物の  $H_2O / Al_2O_3$  比が 45 ~ 65 である、前記請求項のい

50

れかに記載の方法。

【請求項 17】

工程 (i) において、所定量の固形ゼオライト N を前記混合物に加える、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

工程 (i i i) の後で前記混合物に残存する苛性アルカリ溶液を、工程 (i) におけるアニオン溶液の少なくとも一部として再利用して、さらなるゼオライト N 生成物を引き続き製造する、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

カリウムの使用量が、 $K_2O / Al_2O_3$  比が  $0.3 \sim 1.5$  になるように規定される、請求項 3 に記載の方法。 10

【請求項 20】

カリウムの使用量が、 $KCl / Al_2O_3$  比が  $0.0 \sim 1.5$  になるように規定される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 21】

塩素の使用量が、 $KCl / Al_2O_3$  比が  $0.0 \sim 1.5$  になるように規定される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 22】

ナトリウムの使用量が、 $Na_2O / Al_2O_3$  比が  $0.0 \sim 2.5$  になるように規定される、請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 23】

ナトリウムの使用量が、 $NaCl / Al_2O_3$  比が  $0.0 \sim 2.8$  になるように規定される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 24】

塩素の使用量が、 $NaCl / Al_2O_3$  比が  $0.0 \sim 2.8$  になるように規定される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 25】

塩素の使用量が、 $Cl / SiO_2$  比が  $0.0 \sim 6.5$  になるように規定される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 26】

ナトリウムおよびカリウムの使用量が、 $K / (K + Na)$  比が  $0.5 \sim 1.0$  になるように規定される、請求項 5 に記載の方法。 30

【請求項 27】

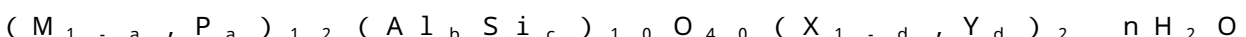
ナトリウムおよびカリウムの使用量が、 $(K + Na - Al) / Si$  比が  $2.0 \sim 18.0$  になるように規定される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 29】

前記請求項または前記請求項の組み合わせのいずれかに記載の方法で製造されるゼオライト N。

【請求項 30】

前記請求項のいずれかに記載の方法で製造される、下記式の組成を有するゼオライト N。 40



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

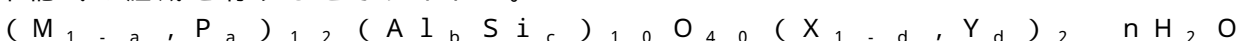
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$  である。) )

【請求項 31】

下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$  である。

ただし、 $a = 0$  の場合、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$ 、 $X = Cl$ 、 $M = K$  である。) )

【請求項 3 2】

BET 表面積が  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えることを特徴とする、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1-2} (Al_b Si_c)_{1-10} O_{4-10} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$  である。) )

【請求項 3 3】

BET 表面積が  $1 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$  である、請求項 3 2 に記載のゼオライト N。

【請求項 3 4】

BET 表面積が  $5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$  である、請求項 3 3 に記載のゼオライト N。

【請求項 3 5】

外表面積の内表面積に対する割合が 1 % を超える、請求項 3 2、3 3、または 3 4 のいずれか 1 項に記載のゼオライト N。 20

【請求項 3 6】

外表面積の内表面積に対する割合が 5 % を超える、請求項 3 5 に記載のゼオライト N。

【請求項 3 7】

外表面積の内表面積に対する割合が 10 % を超える、請求項 3 6 に記載のゼオライト N。

【請求項 3 8】

領域  $25^\circ < 2\theta < 70^\circ$  の間で最大ピーク高さの 5 % を超える高いバックグラウンド強度を有する X 線回折パターンを有することを特徴とする、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1-2} (Al_b Si_c)_{1-10} O_{4-10} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$  である。) )

【請求項 3 9】

溶液中でアンモニウムイオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1-2} (Al_b Si_c)_{1-10} O_{4-10} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$  である。) )

【請求項 4 0】

溶液中で、アルカリ金属イオンおよび / またはアルカリ土類金属イオンの存在下でアンモニウムイオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1-2} (Al_b Si_c)_{1-10} O_{4-10} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または 50

金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 1】

1 mg / L 未満 ~ 10, 000 mg / L 超の濃度を有するアンモニウムイオンに対するカチオン交換容量が 100 g 当たり 100 meq から 100 g 当たり 700 meq までの範囲である、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$   
(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 2】

カチオン交換容量が 100 g 当たり 200 meq を超える、請求項 4 1 に記載のゼオライト N。

【請求項 4 3】

溶液中で金属イオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$   
(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 4】

溶液中で、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの存在下で金属イオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$   
(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 5】

前記金属イオンが銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、カドミウム、銀、および鉛からなる、請求項 4 3 または 4 4 に記載のゼオライト N。

【請求項 4 6】

金属イオンに対するカチオン交換容量が 100 g 当たり 20 meq から 100 g 当たり 400 meq までの範囲である、請求項 4 3、4 4、または 4 5 に記載のゼオライト N。

【請求項 4 7】

温度範囲が 0 ~ 300 のアンモニアガスを吸収するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$   
(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c/b \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 8】

温度範囲が 0 ~ 300 のアンモニアガスを水の存在下で吸収するのに用いられる、下

10

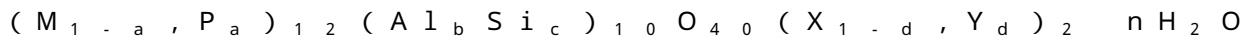
20

30

40

50

記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

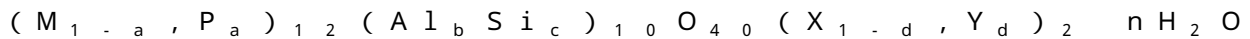
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項 49】

油を吸収するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

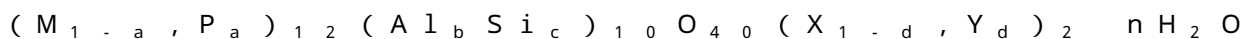
$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項 50】

ゼオライト N 100 g 当たり 50 g を超える油を吸収するのに用いられる、請求項 49 に記載のゼオライト N。

【請求項 51】

廃水からアニオンを除去するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

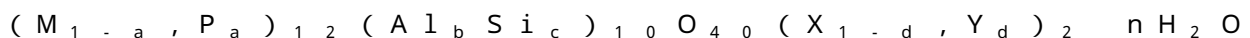
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項 52】

濃度が 0.1 M ~ 2.0 M の範囲であるヒドロキシルイオンを含む溶液からアルカリ金属イオンを再交換する能力を有するアンモニウムの形態で用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項 53】

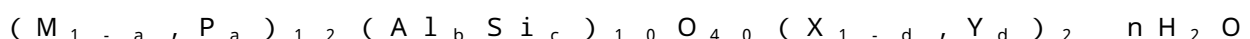
ヒドロキシルイオンの濃度が 0.4 M ~ 1.5 M である、請求項 52 に記載のゼオライト N。

【請求項 54】

ヒドロキシルイオンを含む溶液が KOH、NaOH、またはその混合物からなる、請求項 52 または 53 に記載のゼオライト N。

【請求項 55】

ヒドロキシルイオンを含む再生溶液を用いた、アンモニウム担持ゼオライトからのアンモニウムイオンの除去率が 50 ~ 100 % の範囲である、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

10

20

30

40

50

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 5 6】

ヒドロキシルイオンを含む溶液を用いた再生の後、アンモニウムイオンを再交換し、かつ／またはアンモニウムイオンに対する高い選択性を維持するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 5 7】

グラム陰性菌またはグラム陽性菌を殺菌するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 5 8】

グラム陰性菌またはグラム陽性菌を殺菌するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = カリウム、ナトリウム、またはアンモニウムであり、

P = 銀または亜鉛であり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 5 9】

グラム陰性菌またはグラム陽性菌を殺菌するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

M = カリウムおよびアンモニウムであり、

P = 銀および亜鉛であり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 6 0】

$c/b$  が 1 を超える、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 6 1】

$c/b$  の上限値が 5 である、請求項 6 0 に記載のゼオライト N。

【請求項 6 2】

$c/b$  の上限値が 3 である、請求項 6 0 に記載のゼオライト N。

【請求項 6 3】

10

20

30

40

50

Yがヒドロキシルまたはハロゲン化物である、請求項30から62のいずれか1項に記載のゼオライトN。

【請求項64】

Yが塩素である、請求項63に記載のゼオライトN。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明では、N構造を有する結晶アルミノケイ酸塩ゼオライトの製造方法が記載されている。本方法による生成物は、溶液からの特定種のイオン交換に対して特に優れた選択性を有する、新規組成物である。これらの新規生成物は、製造法に起因する物理的および化学的特性を示す。本発明のゼオライトN材料は、イオン交換工程の構成要素、吸着材、モレキュラーシーブ、または触媒材料として使用可能である。ゼオライトNの表面を界面活性剤で改質すると、アニオン種を吸収することが可能になる。したがって、この新規材料は、多くの工業、農業、環境、健康、および医療用途で使用可能である。

10

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、三次元細孔結晶固体であり、規則的なフレームワーク中に典型的にはアルミニウム、ケイ素、および酸素を含む明確な構造を有している。カチオンと水がフレームワークの細孔内に位置している。ゼオライトの代表的な式は以下の通りである。



20

(式中、M = 交換可能なカチオンであり、nはカチオン価を表し、xは2以上であり、yは水和レベルである。)ゼオライトはそのフレームワーク構造の種類に基づいて分類される。

【0003】

ゼオライトA、ゼオライトP、ゼオライトX、およびゼオライトFなど、Si:Al比が1.0~2.0であるゼオライトは工業規模で合成されている。ゼオライト群に関する一般的記述は、ブレック(Breck)(1974)およびショサク(Szosa)(1998)に詳しい。添付した参考文献目録(特許文献1~6及び非特許文献1~15)で言及されている従来技術は、すべて本願明細書に援用する。

【0004】

30

水熱合成ゼオライトNの結晶構造は、クリステンセン(Christensen)およびフェルボーグ(Fjellvag)(1997)により、シンクロトロンX線粉末回折を用いて測定された。この研究とそれに引き続く研究(クリステンセン(Christensen)およびフェルボーグ(Fjellvag)、1999)では、実験室規模の量のゼオライト4A、アルミノケイ酸ナトリウムゲル、および塩化カリウムをオートクレーブ中、300℃で7日間加熱して、静止溶液からゼオライトNを結晶化した。構造研究では、ゼオライトNは空間群I222に属する斜方晶であることを示している。水熱合成ゼオライトNの単位格子寸法は、 $a = 9.9041(2)$ 、 $b = 9.8860(2)$ 、 $c = 13.0900(2)$ であり、組成は $K_{1.2} Al_{1.0} Si_{1.0} O_{4.0} Cl_{2.8} H_2 O$ である(クリステンセン(Christensen)およびフェルボーグ(Fjellvag)、1999)。

40

【0005】

カリウム交換アルミノケイ酸塩は、一般に入手可能なナトリウム交換ゼオライトに比べて、従来技術ではほとんど注目されていなかった。バレル(Barreer)は、ゼオライトFおよび現在はゼオライトNとして知られる形態を含むカリウムゼオライトの群を同定した。バレルら(Barreer et al.)(1953)、バレル(Barreer)およびベイナム(Baynham)(1956)に記載の合成ゼオライトK-Fは、ナトリウム交換形態としてベアロッチャー(Baerlocher)およびバレル(Barreer)により構造的に定義された。バレル(Barreer)およびマルシリー(Marccilly)(1970)のカリウム由来ゼオライトに関するさらなる研究では、K-F構造

50

のタイプであるゼオライトの塩担持形態を定義した。これら上述の合成は、一般に、鉱物またはゲルをオートクレーブ中で100 を超える温度で水熱結晶化または再結晶化することで行われた。

#### 【0006】

方沸石および白榴石を過剰量のKClで水熱再結晶したところ、ゼオライトK-F(Cl)の収率が低かったことが、バレル(Barrer)およびマルシリー(Marcellly)(1970)に記載されている。バレル(Barrer)およびマルシリー(Marcellly)(1970)は、結晶リンデ(Linde)Na-Xから200 ~ 400 で水熱合成して、ゼオライトK-F(Cl)を高収率で得た。400 に近い温度でさらに高い収率が得られる。バレル(Barrer)およびマルシリー(Marcellly)(1970)は、粘土鉱物カオリナイトを用いた合成手順により、200 を超える温度でカリオフィライトが得られることを発見した。バレル(Barrer)およびマルシリー(Marcellly)(1970)は、X線回折データを用いて、これらの水熱合成ゼオライトが正方晶ゼオライトK-F構造体であることを示唆した。しかし、クリステンセン(Christensen)およびフェルボーグ(Fjellvag)(1997)のより最近の研究では、過剰量のKClの存在下、これらの条件で合成された生成物が斜方晶ゼオライトNであることを示している。

10

#### 【0007】

粘土鉱物および他のアルミニウム担持鉱物を化学的に改質して得られるX線非晶質のアルミノケイ酸塩またはカオリン誘導体の製造方法は、特許文献4および特許文献6に記載されている。これらの開示では、粘土鉱物を改質してアルミノケイ酸塩またはカオリン誘導体を形成することに、アルカリハロゲン化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ水酸化物、またはアルカリ金属水酸化物の形態の苛性アルカリ反応物質、またはこれら反応物質の組み合わせと、カオリンなどの粘土を、水の存在下で、200 未満の温度、好ましくは100 未満の温度で混合することが含まれる。特許文献4および特許文献6に開示のように、ある種の反応では、非結晶質アルミノケイ酸塩以外に、微量のゼオライトならびにカルシライトおよびカリオフィライトなどの他の結晶質アルミノケイ酸塩が形成されることがある。しかし、主要相は非晶質(すなわち、非結晶)アルミノケイ酸塩である。

20

#### 【0008】

ゼオライトの命名法は、バレル(Barrer)による初期の水熱合成経路の発見から数十年にわたって進化してきた。特許文献1および特許文献2に開示の「ゼオライトN」という用語は、当初、アンモニウムまたはアルキルアンモニウムで置換されたカチオン種を指すものとして用いられた。しかし、アルキルアンモニウムまたはアンモニウム置換種を表すこの命名法は、混乱を避けるため、もはや実用されていない(ショスタク(Szostak)、1998)。シャーマン(Sherman)(1977)では、 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系内で合成された11種のゼオライトの命名法に関する当時の混乱が記載されており、リンデ(Linde)FとゼオライトK-Fの関係が明らかにされている。しかし、このシャーマン(Sherman)(1977)の研究には、ゼオライトNは記載されていない。

30

40

【特許文献1】米国特許第3,414,602号明細書。

【特許文献2】米国特許第3,306,922号明細書。

【特許文献3】米国特許第3,723,308号明細書。

【特許文献4】米国特許第6,218,329号明細書。

【特許文献5】米国特許第4,344,851号明細書。

【特許文献6】米国特許第5,858,081号明細書。

【非特許文献1】ベアロッハー、シーエイチ(Baerlocher, Ch.)およびアル エム バレル(R. M. Barrer)、Z. Kristallogr.、第140巻、10~26ページ、1974年。

【非特許文献2】ベアロッハー、シーエイチ(Baerlocher, Ch.)およびダ

50

ブリュー エム マイヤー (W. M. Meier)、Z. Kristallogr.、第 135 巻、339~354 ページ、1972 年。

【非特許文献 3】バレル、アール エム (Barrer, R. M.) およびジェイ ダブリュー ベイナム (J. W. Baynham)、J. Chem. Soc.、2882~2891 ページ、1956 年。

【非特許文献 4】バレル、アール エム (Barrer, R. M.)、エル ヒンズ (L. Hinds)、およびイー エー ホワイト (E. A. White)、J. Chem. Soc.、1466~1475 ページ、1953 年。

【非特許文献 5】バレル、アール エム (Barrer, R. M.) およびシー マルシリー (C. Marcilly)、J. Chem. Soc. (A)、2735~2745 ページ、1970 年。 10

【非特許文献 6】バレル、アール エム (Barrer, R. M.) およびビー エム マンデイ (B. M. Munday)、J. Chem. Soc. (A)、2914~2920 ページ、1971 年。

【非特許文献 7】ブレック、ディー ダブリュー (Breck, D. W.) 「Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社 (John Wiley and Sons)、ニューヨーク、全 771 ページ、1974 年。

【非特許文献 8】クリステンセン、エー ノールン (Christensen, A. Norlund) およびエイチ フェルボーグ (H. Fjellvag)、Acta Chemica Scandinavica、第 51 巻、969~973 ページ、1997 年。 20

【非特許文献 9】クリステンセン、エー ノールン (Christensen, A. Norlund) およびエイチ フェルボーグ (H. Fjellvag)、Acta Chemica Scandinavica、第 53 巻、85~89 ページ、1999 年。

【非特許文献 10】ジェインズ、ダブリュー エフ (Jaynes, W. F.) およびジェイ エム バイガム (J. M. Bigham)、Clays and Clay Minerals、第 34 巻、93~98 ページ、1986 年。

【非特許文献 11】コマロフスキー、エス (Komarowski, S.) およびキューユー (Q. Yu)、Environmental Tech.、第 18 巻、1085~1097 ページ、1997 年。 30

【非特許文献 12】シャーマン、ジェイ ディー (Sherman, J. D.)、Molecular Sieves II (ジェイ アール カッツァー (J. R. Katzner) 編)、ACS Symposium Series 所収、30~42 ページ、米国化学学会、ワシントン DC、1977 年。

【非特許文献 13】ショスタク、アール (Szostak, R.)、Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification、ブラックキー・アカデミック・アンド・プロフェッショナル社 (Blackie Academic and Professional)、第 2 版、全 359 ページ、1998 年。

【非特許文献 14】バン オルフエン、エイチ (Van Olphen, H.) およびジェイ ジェイ フリピアット (J. J. Fripiat) (編)、Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals、パーガモン出版社 (Pergamon Press)、全 346 ページ、1979 年。 40

【非特許文献 15】ワイトカンブ、ジェイ (Weitkamp, J.) およびエル プッペ (L. Puppe) (編)、Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications、シュプリンガー出版社 (Springer-Verlag)、ベルリン、1999 年。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、苛性アルカリ溶液ならびにカオリンおよび／またはモンモリロナイトなどのアルミノケイ酸塩を用いて、非水熱合成経路によりゼオライトを製造する方法の驚くべき発見に関する。本発明はまた、これまで知られていなかった物性を特徴とする、多くの異なる組成および形態の、N構造を有するゼオライトの製造に関する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の一態様では、

( i ) 水溶性 1 価カチオンとヒドロキシルアニオン溶液およびアルミノケイ酸塩とを組み合わせ、pH が 10 を超え、 $H_2O / Al_2O_3$  比が 30 ~ 220 である混合物を得る工程と、

10

( i i ) 得られた混合物を、50 ~ 該混合物の沸点に、1分 ~ 100時間かけて加熱して、X線回折または他の適切な特性によって測定されるゼオライトN構造の結晶生成物を形成する工程と、

( i i i ) 該混合物から該ゼオライトN生成物を固形物として分離する工程とを含む、ゼオライトN構造のアルミノケイ酸塩の製造方法が提供される。

## 【 0 0 1 1 】

好ましくは、工程 ( i ) で用いられる水溶性 1 価カチオンは、カリウムもしくはナトリウムなどのアルカリ金属、アンモニウムのイオン、またはナトリウムおよびカリウムなどのこれらのイオンの混合物からなる。ただし、アルカリ金属はLi、Rb、またはCsからなることもあると理解されたい。好ましくは、アルカリ金属はカリウムである。適切なアニオンの溶液のpHは13を超えることがある。

20

## 【 0 0 1 2 】

必要に応じて、工程 ( i ) で得られた混合物は塩素などのハロゲン化物イオンを含んでいてもよく、本実施形態では、ハロゲン化物は、カリウム、ナトリウム、アンモニウム、またはナトリウムおよびカリウムなどのそれらの混合物を含み得るアルカリ金属カチオンまたは 1 価の可溶性カチオンを有していてもよい。ただし、アルカリ金属はLi、Rb、またはCsからなることもあると理解されたい。好ましくは、アルカリ金属はカリウムである。

## 【 0 0 1 3 】

30

工程 ( i ) では、アルミノケイ酸塩のSi : Al比は1.0 ~ 5.0、より好ましくは1.0 ~ 3.0とすることが可能である。

工程 ( i i ) では、加熱工程は好ましくは80 ~ 95で行われる。好ましくは、反応時間は2 ~ 24時間である。

## 【 0 0 1 4 】

工程 ( i i i ) では、固形生成物を苛性アルカリ溶液から、例えば洗浄または濾過などの適切な手段により分離することが可能である。

驚くべきことに、N構造のゼオライトは、低温 ( 100 未満 ) で、従来技術で教示されている必須の出発反応物質である塩化カリウムを使用せずに形成される。従来技術とは異なり、ゼオライトNは、NaClなどのアルカリハロゲン化物が存在することもあるにもかかわらず、KOHまたはNaOHなどの苛性アルカリ溶液の存在下で形成することが可能である。

40

## 【 0 0 1 5 】

開示された本方法によれば、N構造を有する多くの種類のゼオライトを製造することが可能である。一般に、この合成方法で得られるゼオライトNの組成は、下記式で表し得る。

$(M_1 - a, P_a)_{12} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_1 - d, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$   
 ( 式中、M = アルカリ金属またはアンモニウム ( 例えば、K、Na、NH<sub>4</sub> ) であり、P = アルカリ金属またはアンモニウムイオンと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、X = Cl または他のハロゲン化物、Y = OH、ハロゲン化物、

50

または他のアニオンであり、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 1$ である。)したがって、本発明の他の態様では、 $a = 0$ の場合、 $b = 1$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$ 、 $X = \text{Cl}$ 、 $M = \text{K}$ である、新規ゼオライトN構造が提供される。

#### 【0016】

以下に例示するように、本発明の方法により、カリウム単独の形態、カリウムおよびナトリウムの形態、カリウムおよびアンモニウムの形態、およびカリウム含有高シリカの形態のゼオライトNが得られる。驚くべきことに、開示された本発明で製造される他の形態のゼオライトNとしては、アニオンとして塩素ではなくヒドロキシリオンを有する、カリウム単独の形態が挙げられる。これらの組成上の変種は、以下に述べるような、本製造方法に由来する共通の特性を有する。以下に述べる形態に対して他の組成上の変種が可能

10

#### 【0017】

本発明のゼオライトは、外表面積が特徴的に高く( $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える値)、図2、5、および6に示すようにX線回折パターンが明瞭で、溶液中、アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンの存在下でアンモニウムおよび特定金属イオンに対して高い選択性を有する。粉末X線回折パターンでは、ゼオライトNの本製造方法による生成物は、領域 $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$ の間で高いバックグラウンドを示す。最大ピーク高さの $5\% \sim 15\%$ に及ぶこの高いバックグラウンド強度は、 $2\theta = 35^\circ$ を超えて $2\theta = 70^\circ$ まで高めることが可能である。この高いバックグラウンド強度は、水熱合成ゼオライトNに関して従来技術では観察されず、ゼオライトNにナノサイズの結晶および/または非晶質アルミノケイ酸塩が存在することを示唆している。

20

#### 【0018】

理論に拘束されることは望ましくないが、本発明の方法により形成されたゼオライトNの属性、および図1に示す状態図における(米国特許第6,218,329号および米国特許第5,858,081号に記載の)非晶質アルミノケイ酸塩のゼオライトNに対する近似性は、カオリン(またはモンモリロナイト)の非晶質アルミノケイ酸塩誘導体が、本方法によるゼオライトNの製造における中間相または移行相であり、それにより従来の水熱合成では発現させることが不可能な物性が付与されることを示唆している。

#### 【0019】

開示された本方法により、以下の特性を有するゼオライトN構造のアルミノケイ酸塩が得られる。

30

(a) 特に $\text{Si} : \text{Al}$ が約1.0の他のゼオライトに比べて、広範囲のpH値の水溶液中のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属イオンの存在下でのアンモニウムイオンの交換に対する高い選択性( $75\% \sim 100\%$ の範囲)。

#### 【0020】

(b) 特に $\text{Si} : \text{Al}$ が約1.0の他のゼオライトに比べて、広範囲のpH値の水溶液中のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属イオンの存在下での銅、カドミウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、および鉛などの金属イオンの交換に対する高い選択性( $30\% \sim 100\%$ の範囲)。

#### 【0021】

(c)  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える、好ましくは $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満のBET表面積。

40

(d) 特に $\text{Si} : \text{Al}$ が約1.0の他のゼオライトに比べて、外表面積の内表面積に対する高い割合。

#### 【0022】

(e)  $0 \sim 300$  のアンモニアガスを吸収する能力。

(f) 油の吸収容量が $50 \text{ g} / 100 \text{ g} \sim 150 \text{ g} / 100 \text{ g}$ 。

(g) ケイ素とアルミニウムの比が $1.0 \sim 5.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 3.0$ の範囲である組成。

#### 【0023】

50

(h)  $1\text{ mg/L}$  未満  $\sim 10,000\text{ mg/L}$  超の濃度を有するアンモニウムイオンに対して、 $100\text{ meq/100 g} \sim 700\text{ meq/100 g}$ 、好ましくは  $200\text{ meq/100 g}$  超の範囲であるカチオン交換容量。

【0024】

(i) アンモニウム交換した形態で、濃度が  $0.1\text{ M} \sim 2.0\text{ M}$ 、好ましくは  $0.4\text{ M} \sim 1.5\text{ M}$  の範囲の苛性アルカリ溶液（例えば、 $\text{NaOH}$  または  $\text{KOH}$ ）からアルカリ金属イオンを再交換する能力。

【0025】

(j)  $50\% \sim 100\%$ 、好ましくは  $90 \sim 100\%$  の範囲である、苛性アルカリ単独再生溶液を用いた、アンモニウム担持ゼオライト N からのアンモニウムの除去率。

10

(k) 苛性アルカリ単独溶液を用いた再生の後、アンモニウムイオンを再交換し、かつ/またはアンモニウムイオンに対する高い選択性を維持する能力。

【0026】

本発明のゼオライト N について開示されたこれらの特性の多くは、従来技術のゼオライト N または他の方法で形成されたゼオライト N に起因することもある。しかし、特性 (c)、(d)、および (f) は、本発明のゼオライト N のみに当てはまると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、添付の図および表を参照しながら、一例として記載される本発明の非制限的实施形態を参照する。

20

[ゼオライト N の合成]

従来技術により製造された、選択されたゼオライトの反応条件の比較を表 1 に示す。図 1 は、バレル (Barrel) ら (1953) が、高収率のゼオライト N ではなく、カルシライトとゼオライト N の混合物、または白榴石とゼオライト N の混合物を製造したことを示している。バレル (Barrel) ら (1953) は、その研究で、高温 ( $450$ ) で長時間 ( $1 \sim 2$  日)、大量の水とカリウム塩を用いてカリウム単独のゼオライト N を製造した。バレル (Barrel) およびマルシリー (Marcilly) (1970) は、化学量論的量の  $\text{KOH}$  と大過剰の  $\text{KCl}$  を使用したが、カオリン出発材料からゼオライト N を製造することが不可能であった。クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) は、過剰量の  $\text{KCl}$  とアルミノケイ酸ナトリウム、ゼオライトを用いて、 $\text{K}_{1.2}\text{Al}_{1.0}\text{Si}_{1.0}\text{O}_{4.0}\text{Cl}_{2.8}\text{H}_2\text{O}$  の組成を有するゼオライト N を製造している。

30

【0028】

特に本発明では、以下から明らかなように、クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) が製造したものより範囲が広いゼオライト N の一形態が製造される。驚くべきことに、本発明では、異なる反応物質を単独でまたは組み合わせ、広範囲の濃度にわたって、 $100$  未満の周囲圧力で機械的に混合することでゼオライト N の一形態が製造される。本発明は、N 構造を有するゼオライトの異なる組成物を製造するための多くの出発反応物質を提供する。本発明に従ってゼオライト N を製造するための特定の反応条件用の出発組成物の例を表 2 に示す。カオリンまたはモンモリロナイトなどのアルミノケイ酸塩が、本発明の好ましい出発材料である。

40

【0029】

生成物が形成された後の追加の製造手順は、

i. 過剰量の塩を除去するためのゼオライト N 生成物の洗浄と、その後の固形生成物の乾燥と、

ii. 続いて同一の方法でさらなるゼオライト N を製造するための苛性アルカリ溶液の一部としての、苛性アルカリ溶液の再利用と、

iii. 続いて同一の方法でゼオライト N を製造するための、洗浄液の再利用とからなり得る。

【0030】

50

一方、従来技術は、オートクレーブを用いて静止混合物を水熱合成して、アルミノケイ酸塩ゲルまたはゼオライトAからの結晶化を促進することを教示している。特定組成のゼオライトNは、従来技術（クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjellvag）、1997）で、ある特定比の反応物質により製造される。

#### 【0031】

表2では、本発明の具体例（実施例1、4、5、6、7、9、10、11、および12）を、ゼオライトN製造のための従来技術（クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjellvag）、1997）と比較している。表2では、 $K_2O/Al_2O_3$ 、 $KCl/Al_2O_3$ 、 $H_2O/Al_2O_3$ 、 $Na_2O/Al_2O_3$ 、 $NaCl/Al_2O_3$ 、 $Cl/SiO_2$ 、 $K/(K+Na)$ 、および $(K+Na-Al)/Si$ など、この合成手順の記述に使われる反応パラメータ（すなわち、これらパラメータ全体）が、従来技術と著しく異なることを示している。

10

#### 【0032】

開示された本方法によるゼオライトNのカリウムおよびナトリウム組成物用の試薬の、温度範囲80～95での好ましい比は、

(a)  $K_2O/Al_2O_3$  0.3～15.0、

(b)  $KCl/Al_2O_3$  0.0～15.0、

(c)  $Na_2O/Al_2O_3$  0.0～2.5、

(d)  $NaCl/Al_2O_3$  0.0～2.8、

(e)  $Cl/SiO_2$  0.0～6.5、

20

(f)  $K/(K+Na)$  0.5～1.0、および

(g)  $(K+Na-Al)/Si$  2.0～18.0、好ましくは3.0～11.0からなり得る。

他の試薬の同様の比を同様の状況下で用いて、適切な組成形態のゼオライトNを製造してもよい。

#### 【0033】

一方、実施例15および16（表2に要約）では、クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjellvag）（1997、実施例15）により提案された出発組成物、および図1に示す状態図の画定に用いられる同様の $H_2O/Al_2O_3$ 比（実施例16）のための、本発明の方法を用いた合成条件（すなわち、周囲圧力、温度100未満で機械攪拌）の結果を示している。いずれの場合でも、生成物はゼオライトNではなくゼオライトAである。

30

#### [状態図]

特定の温度（例えば、95）および含水量（例えば、 $48 < H_2O/Al_2O_3 < 52$ ）での反応変数、ならびに生成物の特徴付けに関する体系的な評価により、本発明によるゼオライトNの形成は、混合物中の試薬の比率により記述し得ることが示される。主成分K、Na、およびClにより画定されるゼオライトN製造の3元状態図を図1に示す。図1のデータでの反応温度は95、反応時間は6時間である。

#### 【0034】

図1に記載の通り、ゼオライトN形成の安定領域は温度と含水量に応じて変化するが、ある範囲の値を超えると実質的に変化しなくなる。例えば、反応温度が低くなると、相領域は図1に示すものに比べて広がる。その証拠に、実施例10では、 $K=1.0$ 、90でゼオライトNが形成される。ちなみに、クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjellvag）（1997）による従来技術の方法は、この3元図上でプロットすることが不可能であった。

40

#### 【0035】

図1に例示するように、条件が本発明の広義の方法と異なれば、他の相が形成される。例えば、反応混合物中のナトリウム含有量が高ければ、方ソーダ石（ソーダライト）が形成される。あるいは、本発明に関して述べた条件外では、カリオフィライトまたはカルシライトなどの高濃度カリウム相が形成される。米国特許第6,218,329号および米

50

国特許第 5, 858, 081 号に記載の (3 元図では「KAD」と指定) アルミノケイ酸塩誘導体またはカオリン非晶質誘導体 (kaolin amorphous derivatives) は、本発明のゼオライト N の形成条件以外でも形成される。

【0036】

これらの相、すなわち方ソーダ石、ゼオライト N、および KAD の間の関係を図 1 に示す。本発明のゼオライト N の代表的な X 線粉末回折パターンを図 2 に示す (実施例 7 のデータ)。これらの形態のゼオライト N に共通する比較的高いバックグラウンド強度 (最大ピーク高さの 5% ~ 10%) に留意されたい。

【0037】

図 1 の破線と実線との間の領域により、米国特許第 6, 218, 329 号および米国特許第 5, 858, 081 号に既述の材料の形成条件がほぼ定義されている。実施例 18 は、本発明のゼオライト N の形態と比較して、非晶質アルミノケイ酸塩が図 1 に「KAD」として示される状態図のセグメント内に形成されることを示す。参照用に、実施例 18 に記載のこの非晶質アルミノケイ酸塩の X 線回折パターンを図 3 に示す。

10

【0038】

図 4 は、反応温度 95、反応時間 6 時間でのゼオライト N および方ソーダ石の形成における  $H_2O / Al_2O_3$  対カチオン比を示す状態図である。この図では、本発明からのデータはダイヤモンドで、方ソーダ石からのデータは正方形で、クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) の従来技術からのデータは三角形でプロットされている。本発明のゼオライト N の反応パラメータは、従来技術のものとは著しく異なっており、そのカチオン比の値は方ソーダ石と比べて大きい。図 4 では、一般的な水熱合成と、本開示で記載されているゼオライト N の製造方法とで含水量が大きく異なることが強調されている。

20

[ゼオライト N 構造および組成]

ゼオライト N は、国際ゼオライト協会 (international zeolite association) が定義する EDI タイプのフレームワークに分類される (www.zeolites.ethz.ch/zeolites)。クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) の研究によるゼオライト N の組成は  $K_{1.2} Al_{1.0} Si_{1.0} O_{4.0} Cl_{2.8} H_2O$  である。クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) が定義するこの式に関する組成上の変種は、ゼオライト N については従来技術に開示されていない。

30

【0039】

本発明の生成物は、例えば図 1 および 4 に示される状態図で表される出発組成により決定される多様な組成物を含む。本発明の別の態様は、本発明の手順による、ゼオライト N の異なる組成形態の驚くべき製造である。この新規の非水熱合成経路により製造される組成形態には、表 3 に記載のものが含まれ、したがって、水熱および非水熱合成経路により形成されるゼオライト N 材料の範囲が拡大する。各組成形態に関連する合成の具体例を表 3 に示す。

【0040】

モンモリロナイト由来の高い Si : Al 比を有する本発明のゼオライト N (実施例 9) の X 線粉末回折パターンを図 5 に示す。バルク化学分析および生成物の化学量論の計算は、Mg および / または Fe が構造中に組み込まれている可能性があることを示唆している。表 3 で注記しているように、本方法の生成物のバルク化学分析の化学量論的評価は、ゼオライト N 構造内に (OH および / または NO などの) 他のイオンが存在することを示唆している。構造内で OH イオンが Cl イオンを置換している本発明のゼオライト N の一形態を実施例 10 に示す。このゼオライト N の X 線粉末回折パターンを図 6 に示す。

40

【0041】

表 4 では、実施例 9、10、および 11 の一組の反射指数を、クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) により測定さ

50

れた指数と比較している。 $11.0^\circ < 2\theta < 13.6^\circ$  および  $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$  の領域内での主要反射の強度のばらつきは、クリステンセン (Christensen) およびフェルボーグ (Fjellvag) (1997) により同定されたカリウム単独の形態と比較して異なる組成上の変種が存在することを表している。

#### 【0042】

本明細書中でゼオライト N として同定されたすべての例の X 線粉末回折パターンから、図 2、5、および 6 に示すタイプパターンおよび表 4 に示すデータが得られる。これらの特徴的な X 線回折パターンを有する製造された材料は本発明の範囲に含まれる。

#### [合成時の苛性アルカリ溶液のリサイクル]

本発明では、リサイクルされた苛性アルカリ試薬を繰り返し用いて高収率のゼオライト N を製造することが可能である。最初の反応後のリサイクルに利用可能な苛性アルカリ溶液の量は、用いられる固液分離技術の効率に依存する。圧濾過、遠心分離、または他のそのような分離技術の効率は、当業者には理解されよう。

#### 【0043】

(a) 苛性アルカリをリサイクルしなかった場合と (b) 苛性アルカリをリサイクルした場合との、等質量のゼオライト N を製造するための苛性アルカリの使用の比較を、表 5 にまとめて示す。実施例 1、および実施例 2 に示すリサイクル苛性アルカリの使用では、ゼオライト N 783 kg を製造するためにリサイクル溶液と共に使用した苛性アルカリの量は、リサイクルなしの反応に使用した量の 61% に減少している。溶液の最大 8 回のリサイクルが製造工程に含まれる場合、苛性アルカリと生成物の比は表 6 に示す値まで減少する。リサイクル工程を行った数の多少に関わらず、下記の実施例で提供されるものと同様の結果が得られる。

#### 【0044】

このような高割合の苛性アルカリ溶液のリサイクルは、ゼオライト、特に  $1 < Si/Al < 3$  のゼオライトの水熱合成法では自明ではない。

本発明のゼオライト N を形成するための、反応後に分離された苛性アルカリ溶液の再利用は、苛性アルカリ試薬のカリウム形態またはその混合物に限定されないが、ただし、苛性アルカリ試薬のナトリウム形態または他の適切な形態、その混合物 (例えば、水酸化ナトリウムおよび塩化ナトリウム)、ならびにそのカリウム形態または他のアルカリ形態との混合物が適切な代替物であることが条件である。

#### [ゼオライト N の特性]

本発明のゼオライト N のバルク特性の概要を表 6 に示す。この表では、単位格子寸法、バルク組成、カチオン交換容量 (CEC)、および BET 表面積が、開示された本方法の出発化学反応によって変化することを示している。しかし、すべての特性は、本発明の特許請求の範囲で定義される各パラメータの値の広い範囲内にある。例えば、 $Si/Al$  比が高いため、実施例 9 の CEC 値は、実施例 1 および 4 に記載の方法で形成されたゼオライト N で達成された値よりも低い。この CEC 値の相違は、得られた生成物の  $Si/Al$  比に関係する。両者の場合、CEC 値は、それぞれの  $Si/Al$  比のアルミノケイ酸塩の理論的限界値に近い。

#### 【0045】

ゼオライトのイオン交換挙動は複雑であり、完全には理解されていない (ワイトカンブ (Weitkamp) およびプッペ (Puppe)、1999)。理論に拘束されるのは望ましくないが、イオン交換速度論および選択性は、ゼオライトの孔径、ゼオライトの細孔形状、ゼオライトのフレームワークの親水性または疎水性、およびゼオライト内流路の静電位に関連している。

#### 【0046】

本発明のさらに別の態様は、水溶液中での室温イオン交換によるゼオライト N の組成上の変種の製造である。本発明から製造されるイオン交換形態としては、表 3 に記載のものが挙げられる。

#### 【0047】

10

20

30

40

50

本発明のゼオライトN構造中の交換可能なカチオンに対する元素置換としては、カリウムおよび/またはナトリウムおよび/またはアンモニウムに対するナトリウム、アンモニウム、銅、亜鉛、ニッケル、カドミウム、および銀が挙げられる(実施例19、20、33、および35)。これらの例示のX線回折パターンは、ゼオライトNが本願明細書に記載の方法で形成されることを示している。

#### 【0048】

アルミノケイ酸塩のフレームワーク内にある内部または外部交換部位の割合は、孔径の小さいゼオライトでの交換挙動に影響を与える。マイクロメートル級の粒径を有する粒子からなる一般的なゼオライトでは、通常、交換部位の大部分は内部流路にあり、外表面上に存在する交換部位の割合は小さい。

10

#### 【0049】

例えば、粒径1ミクロンの球状ゼオライト粒子では、外表面積は約 $3\text{ m}^2/\text{g}$ であり、内表面積は $500\text{ m}^2/\text{g}$ である。この場合、外表面積は、内表面積の1%未満である。このことは、孔径が小さい(すなわち、 $0.38\text{ nm}$ 未満)水熱合成ゼオライトに一般的に当てはまり、おそらくは、従来技術のゼオライトNの形態にも当てはまる。

#### 【0050】

一方、ナノ結晶ゼオライトでは、外表面部位の割合がはるかに大きく、内孔径が小さいゼオライトにおいては、このことは一般的なBET法で測定される表面測定値により表される。例えば、粒径 $100\text{ nm}$ のゼオライト粒子の外表面積は約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ である。

#### 【0051】

ゼオライトNは、内孔径が小さいため(有効孔径が $0.28\sim0.30\text{ nm}$ の範囲)、液体窒素温度での一般的な吸着法(標準BET法)では、窒素ガスの分子径が $0.368\text{ nm}$ であることから、内表面積の測定ができない。したがって、BET法で測定したゼオライトNの表面積は、ゼオライトの外表面積となる。本発明のゼオライトNの外表面積を、実施例1~20について表6に列挙する。

20

#### 【0052】

孔径がやはり小さい構造のゼオライト4AのBET表面積は $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。本発明の生成物と比較すると、すべての場合で、ゼオライトNの外表面積が水熱合成ゼオライト4Aより大きいことが分かる。本発明のゼオライトNでは、表面積の値は $5\text{ m}^2/\text{g}$ を超え、一部の 경우에는  $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ と著しく高い。これらの表面積値は、1次粒径がマイクロメートル未満の寸法であり、開示された本方法で形成された生成物の大部分がナノ結晶であることを暗示している。電子顕微鏡検査により、本発明の生成物の1次粒径が $50\text{ nm}$ および $500\text{ nm}$ という2つの寸法の範囲であることが確認される。本発明のゼオライトNは一般にラスを形成するが、他の形態も可能である。

30

#### 【0053】

図3のX線回折パターンで表される非晶質アルミノケイ酸塩と本発明のゼオライトNとの間にあり得る関係を、図7に示す3つのパターンでまとめて示す。3つのX線回折パターンは、(a)実施例18に記載の非晶質アルミノケイ酸塩、(b)非晶質アルミノケイ酸塩と少量の本発明のゼオライトNとの組み合わせ、および(c)実施例8に記載の本発明のゼオライトNを示す。図7の各材料は、本発明に記載の方法で、ただし、図1の状態図上の異なる3つの位置で表される出発組成物を用いて調製された。

40

#### 【0054】

この図では、残留(未反応カオリン)ピークを「K」と記す。出発粘土の主要底面間隔(例えば、カオリンの(001)反射)と本発明のゼオライトNの主要ピーク(例えば、(110)反射)との密接な関係は明らかである。同様に、 $d$ 約 $3.57\text{ \AA}$ でのカオリンの(002)反射は、本発明のゼオライトNの(220)反射と密接に関連している。

#### 【0055】

理論に拘束されることは望ましくないが、主要反射に関わる格子面間隔におけるこれらの類似性は、Si-Al網目構造内で原子が再配置されることで、ゼオライトN構造内の主要間隔が得られることを意味している。また、構造データの類似性は、カオリン(また

50

はモンモリロナイトもしくは他のアルミノケイ酸塩)からゼオライトN構造への転換が、米国特許第6,218,329号および米国特許第5,858,081号に記載の、実施例18で再現される非晶質アルミノケイ酸塩である中間相を経由して行われることを意味している。

#### 【0056】

この解釈の間接的根拠となるのは、石英などの校正標準に対して正規化された際のX線粉末解析パターンにおいて、バックグラウンド強度が予想より高いことである。正規化により、バックグラウンド強度は、本発明のゼオライトNの粉末X線回折パターンの最大ピーク高さの5%~15%の範囲となる。ちなみに、クリステンセン(C h r i s t e n s e n)およびフェルボーグ(F j e l l v a g)(1997)が述べた回折パターンでは、バックグラウンド強度は、水熱結晶化ゼオライトに共通して、ピーク高さの1%未満である。

10

#### 【0057】

実施例21に開示のように、ゼオライトNのアンモニウム交換容量は、他のゼオライト材料より大きい。したがって、ゼオライトNは、水または廃水中のアンモニウムイオンの除去に好適な材料である。Si:Al比が約1.0の他のゼオライト、およびクリノプチロライトなどの天然ゼオライトを用いたアンモニウム除去の比較では、ゼオライトNがこの目的のために優れた材料であることを示している。

#### 【0058】

実施例22および23では、実施例1および19に開示のゼオライトNが、単独のアルカリ土類またはアルカリ金属イオン(例えば、実施例22に開示の $\text{Ca}^{2+}$ または $\text{Na}^{+}$ )あるいはアルカリ土類イオン(例えば、実施例23に開示の $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ )の混合物の存在下で、ゼオライトAまたはクリノプチロライトよりもアンモニウムイオンに対する選択性が高いことを示している。驚くべきことに、ゼオライトNは、高濃度のナトリウムイオンの存在下で、ゼオライトAよりもアンモニウムに対する選択性ははるかに高い。

20

#### 【0059】

(カリウム、ナトリウム、カルシウム、およびマグネシウムなど)多くの競合するイオンの存在下でそれらより高い選択性をアンモニウムに対して示す他の実例は、実施例27、28、29、および30に記載されている。顆粒形態のゼオライトNも同様に、(実施例25、26、および27に開示の)顆粒形態のゼオライトAまたはクリノプチロライトと比べて、アンモニウムイオンの担持能力およびそれに対する選択性が、広範囲のアンモニウムイオン濃度にわたって高い。

30

#### 【0060】

さらに、実施例27および28では、ゼオライトNが、下水処理プラント内でのアンモニウムイオン除去に有効な材料であることが示され、実施例28では、ゼオライトNを用いて汚水からアニオンを吸収し得ることを示している。実施例29のデータでは、ゼオライトNが埋立浸出水からアンモニウムを除去することを示している。実施例24、26、および29では、ゼオライトNのアンモニウム除去能力が、苛性アルカリ単独溶液を用いた再生後に保持されるか、第1担持サイクルよりも高くなることを示している。

40

#### 【0061】

実施例39では、アタパルジャイト、ゼオライトXおよびP、ならびにベントナイトなど他のアルミノケイ酸塩より、ゼオライトNの方が油吸収容量が大きいことを示している。

#### 【0062】

ゼオライトNにアンモニウムイオンを担持した場合、ナトリウムなどのアルカリイオンを含む溶液と再交換することで、アンモニウム種を除去し、材料を再生することが可能である。しかし、塩溶液の使用は多くのゼオライト種について化学的に効率が良いとはいえず、得られたブライン溶液を、環境に対して責任ある、費用対効果の高いやり方で廃棄または再利用するのは困難である。

50

## 【0063】

本発明のゼオライトNは従来技術で公知の手段のいずれかで再生することが可能であり、実施例24、26、および29に示すように、水酸化ナトリウムだけを含む溶液を使った再生が容易である。この後者の行為は、塩化ナトリウム系溶液の使用を唱えているこれまでに開示された文献とは対照的である。さらに、1.2M NaOH再生溶液をアンモニウム担持ゼオライトN上で用いると、アンモニウム捕集効率が高くなる。一方、実施例26に開示されているように、クリノプチロライトのアンモニウム除去性能は、1.2M NaOH溶液による再生後、実質的に低下する。

## 【0064】

実施例33および37に記載のように、ゼオライトNは、遷移金属(Cu、Zn、Ni、Coを含むが、それだけに限定されない)および重金属(Cd、AgおよびPbを含むが、それだけに限定されない)など一連のカチオン種と交換する。同様の交換は、ランタニドおよびアクチニドと本発明のゼオライトNとの間で起こる。ゼオライトNは粉末またはペレットもしくは顆粒の形態であり得る。カチオンの任意の可溶性塩をゼオライトNとの交換に用いることが可能である。例えば、塩化物塩、硝酸塩、または硫酸塩が挙げられる。

## 【0065】

本発明は、(実施例33に記載のような)亜鉛、銅、および銀などの抗菌活性イオンとの交換を通した(実施例1に記載のような)ゼオライトNの使用に関する。抗菌イオンを用いたゼオライトN材料の調製方法は、以下の制限に従って変化し得る。銀、銅、または亜鉛前駆体種の特性は、前駆体塩が水溶性であれば、決定的に重要ということはない。例えば、硝酸塩は可溶性が高く使用が容易であり、他の塩も利用可能である。

## 【0066】

銀および/または銅および/または亜鉛および/またはアンモニウムイオンのゼオライトNとの同時交換により、実施例35に開示の有効な多用途抗菌材料を得ることが可能である。ゼオライトNはアンモニウムイオン交換容量が特に優れて高い。理論に拘束されるのは望ましくないが、アンモニウムイオンは使用時のゼオライトの着色を防止するのに役立ち得る。同時交換された材料は、400未満、好ましくは250未満、より好ましくは150未満の温度で乾燥させる。

## 【0067】

ZnおよびAgで交換されたゼオライトNのアンモニアガス吸着による担持率は実施例37に記載されている。これらの例では、アンモニアガスは、水および他のガスの存在下で、50を超える温度で吸着される。アンモニアガスの金属交換ゼオライトN上での担持は0~350で行われる。実施例37に関する表13のデータでは、ゼオライトN 1kg当たり30gを超えるNH<sub>3</sub>の担持率は、水8%~30%、CO<sub>2</sub>10%~15%、およびNH<sub>3</sub>1,000ppmを含むガス流を用いて80より高い温度で得られることを示している。

## 【0068】

同様に、本発明のプロトン交換ゼオライトNもアンモニアガスを吸収する。アルカリ交換ゼオライトNは、アンモニウム種の溶液と、約100%の交換が達成されるまで交換される。引き続き、アンモニウム交換ゼオライトNを加熱して、ゼオライトN構造を喪失することなくアンモニウム種をプロトンに分解する。脱ヒドロキシル化の程度を最小限に抑え、プロトン交換ゼオライトNの形成を最大限にしながら、アンモニウム種の大多数を分解するのには、300の温度、少なくとも数分間の時間で十分である。

## 【0069】

ゼオライトNを吸着アンモニアガスで担持した場合、再生手段は温度スイング脱離法である。この再生には、アンモニア担持ゼオライトN材料を、空気または不活性ガスなどの雰囲気中で、アンモニアを脱離するのに十分な温度に加熱することが含まれる。脱離に必要な温度は、ゼオライトNフレームワーク上での交換可能なイオンの特性に依存し、昇温脱離法(TPD)、示差熱分析(DTA)、または熱重量分析(TGA)などの、ただし

10

20

30

40

50

それらに限定されない技法で測定可能である。

【0070】

界面活性剤修飾ゼオライトNは、従来技術で公知の方法のいずれかで調製可能である。その基本原理には、ゼオライトNを界面活性剤種の水溶液と、ゼオライトの表面部位で最適な交換を実現するのに十分な時間接触させることが含まれる。4級アミン塩が好ましい種である。これらの化合物としては例えば、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（HDTMA）、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム（BTMA）、臭化テトラエチルアンモニウム（TEA）、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム（BDTMA）、臭化ターブチルアンモニウム、ヘキサデシルピリジニウム（HDPY）、テトラメチルアンモニウム（TMA）、トリメチルフェニルアンモニウム（TMPA）、およびジオクトデシルジメチルアンモニウム（DODMA）が挙げられる。もちろん、ゼオライトN材料の表面を修飾するのに他の多くの好適な界面活性剤が存在する。

10

【0071】

ゼオライトNの製造方法に関する本発明は、以下の利点を提供する。

1. 大量生産におけるゼオライトNの高収率（90%超を実現）。
2. 反応温度が低く（すなわち100未満）、反応時間が短い。

【0072】

3. 溶液の必要体積が少ない。
4. 供給液は、前回のゼオライトN製造からのリサイクル液で補充することが可能である。

20

【0073】

5. 供給液は、前回のゼオライトN製造からのリサイクル洗浄水で補充することが可能である。

本発明の方法で製造されたゼオライトNは、以下の利点を提供する。

【0074】

1. アルカリ金属およびアルカリ土類イオンの存在下で、既存のアルミノケイ酸塩と比べて優れたアンモニウムイオン交換に対する選択性を有する親水性材料。
2. 既存のアルミノケイ酸塩と比べて特に優れた、溶液からのアンモニウムイオンを交換する能力を有する親水性材料。

【0075】

3. アルカリ金属、アルカリ土類、アンモニウム、遷移金属、希土類、およびアクチノイド金属イオンのイオン交換用の固定床交換カラムに適した顆粒に成形される能力。
4. NaOHもしくはKOHなどの苛性アルカリ単独溶液、またはその混合物を用いた（顆粒および/または粉末としての）本材料の循環再生による連続再利用の能力。

30

【0076】

5. ゼオライト4A、クリノブチロライト、およびベントナイトなど既存のアルミノケイ酸塩と比べて向上した、溶液からアンモニウムイオンを除去する能力。
6. ゼオライト4A、クリノブチロライト、ベントナイト、およびカオリナイトなど既存のアルミノケイ酸塩と比べて向上した、溶液から金属イオンを除去する能力。

【0077】

7. ゼオライト4A、X、P、ベントナイト、およびカオリナイトなど既存のアルミノケイ酸塩と比べて向上した、油を吸収する能力。
8. アルカリ金属、金属、および/またはアンモニウムイオンを同時交換して、農業、抗菌、および他の用途に有用な、選択的に交換可能な材料を形成する能力。

40

【0078】

9. アンモニアガスを吸着するために金属、アンモニウム、またはヒドロニウムイオンを交換する能力。

10. 水を含むガス流れからアンモニアガスを吸着するために金属、アンモニウム、またはヒドロニウムイオンを交換する能力。

【0079】

50

1 1 . 錯体化合物を吸着して疎水性を付与する能力。

1 2 . 溶液からアニオンを捕集する能力。

本発明を好ましい一実施形態について説明してきたが、これは本発明の範囲を説明された特定の形態に制限することを意図するものではなく、それとは逆に、添付された特許請求の範囲に定義された本発明の精神および範囲内に含まれ得るような代替物、変形、および等価物を包括することを意図するものである。

[ 標準的手順 ]

ゼオライト N 反応をベンチおよびパイロット・プラント規模で行うため、( i ) 混合ブレード、( i i ) 熱電対付き外部加熱コイル、および( i i i ) ルーズフィットカバーを備えたステンレス製反応槽を使用した。600 g を超える規模の多くの反応では、標準パラメータを測定するため、混合物のサンプルを反応時に抽出する。これらの反応混合物の pH の測定値は、60 ~ 65 に保持されたサンプルから得る。

10

【 0 0 8 0 】

固形生成物を特徴付ける方法としては、X 線粉末回折、表面積分析、バルク元素分析、およびアンモニウムイオンに対するカチオン交換容量が挙げられる。X 線データは、ブローカー社 ( B r u k e r ) の自動粉末回折計上で、 $5^{\circ} \sim 70^{\circ} 2\theta$  の Cu K  $\alpha$  線 (  $\lambda = 1.5406$  ) を用い、分当たり  $1^{\circ} 2\theta$  の走査速度で、校正標準として石英を用いて収集した。国際回折データセンター ( I n t e r n a t i o n a l C e n t r e f o r D i f f r a c t i o n D a t a ) のファイルを用いて全サンプルの主要相を同定した。ゼオライト N サンプルの単位格子寸法は、X 線粉末解析パターンから最小二乗法による精密化で得た。単位格子寸法の最小二乗法による精密化は、収束のための  $\pm 0.1^{\circ}$  の  $2\theta$  公差 ( すなわち、観察された反射と計算された反射との差異 ) が必要である。

20

【 0 0 8 1 】

表面積の測定値は、マイクロメトリックス社 ( M i c r o m e t r i c s ) の T r i - S t a r 3000 装置上で、データ整理用の B E T アルゴリズムならびに窒素の吸着および脱離用の標準的手順を用いて得た。主要元素のバルク元素分析値は、誘導結合プラズマ分光法 ( I C P ) により、標準的なピーク分解法を用いて得られた。

【 0 0 8 2 】

1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中のアンモニウムイオンを平衡交換するために、カチオン交換容量を実験的に測定した。本研究に記載の実験的 C E C 値の測定手順は以下の通り。

30

本材料 0.5 g を逆浸透水 25 ml に分散し、3,000 rpm で 10 分間遠心分離する。カリウムイオンを測定するために上澄み液をデカントした後、1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 30 ml をサンプルに加え、振とうして粒子を分散させ、16 時間攪拌する。次に、平衡溶液を 3,000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄み液を廃棄する。1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 30 ml を再度加え、固形分を振とうにより分散させ、2 時間攪拌する。アンモニウム交換のこの工程をもう 1 回繰り返す。3 回目の遠心分離の後、無水エタノール 30 ml を加えてサンプルを洗浄し、混合し、次いで 10 分間遠心分離する。このエタノール洗浄工程を、無水エタノールをさらに 30 ml、さらに 2 回用いて繰り返す。次に、1 M  $\text{KCl}$  溶液 30 ml をサンプルに加え、16 時間攪拌する。次いでサンプルを 10 分間遠心分離し、上澄み液を清浄な 100 ml メスフラスコにデカントする。1 M  $\text{KCl}$  溶液 30 ml を固形サンプルに再度加え、振とうし、2 時間攪拌する。遠心分離、清浄な 100 ml フラスコへのデカンテーション、 $\text{KCl}$  溶液の添加、およびさらに 2 回の攪拌を繰り返す。デカントされた上澄み液の入ったメスフラスコにそれぞれ 1 M  $\text{KCl}$  溶液を入れて 100 ml にする。最後に、全サンプルのアンモニウムイオン濃度をケルダール ( K j e l d a h l ) の方法 ( 水蒸気蒸留 ) を用いて分析する。次に、各サンプルのカチオン交換容量をこれらのデータから計算する。

40

【 0 0 8 3 】

内部校正標準として公知の粘土材料 ( チェト ( C h e t o ) モンモリロナイト、アリゾナ州、米国粘土鉱物協会のソース粘土 ( C l a y M i n e r a l s S o c i e t y S o u r c e C l a y s ) ; バン・オルフェン ( v a n O l p h e n ) およびフリピ

50

アット ( F r i p i a t )、1979)を用いるこのCEC測定法で、 $98.1 \pm 2.5$  meq / 100 g のCEC値が得られる (18ヶ月で54回分析)。この値は、ジェインズ ( J a y n e s ) およびビングハム ( B i n g h a m ) (1986) が S A z - 1 のカリウム交換について測定した  $100 \pm 2$  meq / 100 g という値と一致している。反対の指示がない限り、本研究で例示される材料について測定したCEC値は「湿潤重量」基準である (すなわち、材料の乾燥重量への補正は行っていない)。乾燥重量基準で測定したCEC値も上記と同じプロトコルを用いているが、ただし、カリウムイオンを測定するため水に分散する前に、サンプルを105 で終夜乾燥する。

#### 【0084】

実際にゼオライトNを適用するには、例えばカラム内に固定床として配置して用いるのに適した形態に粉末を粒状化する必要がある可能性がある。この粒状化工程には、ゼオライト粉末を好適な結合材料と混合する工程と、次に球状のまたは細長い顆粒などの利用可能な形状に成形する工程に、次に材料を仮焼して物理的強度を付与する工程とが含まれる。ゼオライト材料の顆粒を形成する多くの方法およびアプローチを、当業者は承知しているであろう。結合剤の特性は特に限定されず、粘土、ポリマー、および酸化物など一般的な材料が使用可能である。例えば、ケイ酸ナトリウム (「水ガラス」) を最大20%のレベルで加えることが、好適な機械的特性を有する顆粒を製造するのに有効な手段である。この目的に適した結合剤を最小量用いて、ゼオライト顆粒のカチオン交換容量を最大にするのが望ましい。ゼオライトNは600 未満の温度で仮焼するのが好ましく、550 未満の温度で仮焼するのがより好ましい。

#### 【0085】

固定床でのイオン交換法の成功は、ゼオライトNの使用時に検討されるべき一連の工学的基準に依存する。ゼオライト顆粒の粒径分布およびかさ密度は、有効アンモニウムイオン交換容量に影響を与える (ヘッドストローム ( H e d s t r o m )、2001)。さらに、水力滞留時間 (または流量) および入口水組成 (例えば、pH、TDS、アンモニウムイオン濃度) が、固定床での交換反応の結果に影響を与える。本開示で使用された比較例では、同様の粒径を有する顆粒 (通常1.6 mm ~ 2.5 mmの範囲) および同様の運転条件を、ゼオライトNが廃水処理で優れた性能を有する明らかな証拠を提示するために用いた。

#### 【0086】

アマニ油吸収試験は以下に記載の通りである。材料5 gをガラス板上で、沸騰アマニ油を付けたへらを用いて、手で混練する。アマニ油をピュレットから滴下し、終点到達に必要な量を測定する。終点は、材料5 gが油で完全に飽和し、パテのコンシステンシーを有する点として測定する。終点到達に必要な油の体積を、材料の重量当たりの油の重量 (すなわち、g / 100 g) に変換する。

[ 実施例および例示実施形態 ]

#### 【実施例1】

#### 【0087】

KOHおよびKClを用いたゼオライトNの製造

98%固体水酸化カリウム (レドックス・ケミカルズ社 ( R e d o x C h e m i c a l s )、苛性カリ C a p o t a 45、クィーンズランド州、オーストラリア) 75 kg、98%固体塩化カリウム (レドックス・ケミカルズ社 ( R e d o x C h e m i c a l s )、POCHLO16、クィーンズランド州、オーストラリア) 75 kg、および一般的な国内の網状システムで供給される水250リットルを、500 Lステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン ( K i n g w h i t e 65、ユニミン社 ( U n i m i n P t y L t d )、キングロイ ( K i n g a r o y )、クィーンズランド州、オーストラリア) 75 kgを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。カオリンを担持させる間、反応混合物の温度はやや低下する (約90 まで)。使用する加熱工程の質に応じて、生成物の品質を著しく損なうことなく、最大で5 の温度変動を示すことがある。反応時に、少量の固形材

料（約 50 g）を反応混合物から 30 分間隔でサンプリングし、一般的な方法で特徴付ける。

#### 【0088】

反応槽の一部をステンレス製のふたで覆い、熱および水蒸気の保持を支援する。反応工程時には反応槽を周囲圧力に維持する。この反応混合物の pH は一般に 14.0 を超え、反応の途中に約 13.5 に低下することがある。カオリンを反応槽に加えてから約 1.5 時間～3.5 時間の反応工程中、混合物の粘度は増大する。このとき、少量の水を加えてスラリーの混合を支援することがあるが、ゼオライト N を製造するのに必要ではない。

#### 【0089】

反応物質を  $95 \pm 5$  で 6.0 時間混合後、冷却コイル、水の添加、またはその両者の方法により温度を 50 未満に低下させることで反応を停止し、得られたスラリーをフィルタプレスを用いて固形成分と液体成分に分離する。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。この反応からのゼオライト N の重量は 98.3 kg であり、反応による体積収率は 90% を超える。

#### 【0090】

X 線回折、バルク化学分析、表面積分析、およびカチオン交換容量などの標準的方法を用いた材料の特徴付けは当業者に公知である。

#### 【実施例 2】

#### 【0091】

実施例 1 の反応物からの混合苛性アルカリ溶液のリサイクル

KOH と KCl の両方を含む液体 120 kg、および実施例 1 に記載の方法による任意の未反応カオリンを、反応槽に戻すために保持する。反応槽に（KOH 59.1 kg、KCl 54.2 kg、および水 141.4 L を含む）苛性アルカリ 254 kg を補充し、予め 95 に加熱する。カオリン 75 kg を苛性アルカリ溶液に加え、反応温度を  $95 \pm 5$  に維持しながら 6.0 時間十分に混合する。6.0 時間後、反応槽を 50 未満に冷却し、得られたスラリーをフィルタプレスを用いて固形成分と液体成分に分離する。固形物を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

#### 【0092】

適切な質量のリサイクル苛性アルカリおよび補充苛性アルカリを各運転で用いることで、上記と同様の手順を次の 7 回の反応で繰り返す。リサイクル液を用いた、選択されたバッチ反応からの得られたゼオライト N の特性を表 6 に列挙する。苛性アルカリ溶液のリサイクルで製造された各ゼオライト N バッチについて測定したカチオン交換容量、および各反応が完了した際の CEC 値の変遷を図 8 に示す。

#### 【実施例 3】

#### 【0093】

ゼオライト N の製造方法の変形 - - 反応の時間および方法

98% 固体水酸化カリウム 75 kg、98% 固体塩化カリウム 75 kg、一般的な国内の網状システムで供給される水 250 リットル、およびカオリン 75 kg を 500 L ステンレス製反応槽に入れる。この反応混合物または粘性スラリーを攪拌し、7 時間にわたって 95 に加熱する。スラリーを 95 に加熱した後、反応物をさらに 9 時間、 $95 \pm 3$  に維持した後、50 未満に冷却して反応を停止する。得られたスラリーをフィルタプレスを用いて固形成分と液体成分に分離する。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

#### 【実施例 4】

#### 【0094】

ゼオライト N の製造方法の変形 - - KOH と他の塩化物塩

98% 固体水酸化カリウム 75 kg、98% 固体塩化カリウム（チータム・ソルト社（

10

20

30

40

50

C h e e t h a m S a l t )、S u p e r f i n e グレード、オーストラリア) 30 k g、および一般的な国内の網状システムで供給される水 180 リットルを 500 L ステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン 60 k g を反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

【0095】

95 ± 5 で 6 時間混合後、冷却コイル、水の添加、またはその両者の方法により温度を 50 未満に低下させることで反応を停止し、得られたスラリーをフィルタプレスを用いて固形成分と液体成分に分離する。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

10

【実施例 5】

【0096】

ゼオライト N 製造方法の変形 - - K O H と 2 種の塩化物塩

98% 固体水酸化カリウム 600 g、固体塩化カリウム 1,500 g、98% 固体塩化ナトリウム 350 g、および一般的な国内の網状システムで供給される水 2.21 リットルを 5 L ステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン 550 g を反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

【0097】

反応を、実質的に実施例 1 に記載のように、6 時間、95 で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

20

【実施例 6】

【0098】

水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、および塩化物塩を用いたゼオライト N の形成

98% 固体水酸化カリウム 488 g、固体塩化ナトリウム 373 g、固体水酸化ナトリウム(レドックス・ケミカルズ社(R e d o x C h e m i c a l s)、クィーンズランド州、オーストラリア) 100 g、98% 固体塩化ナトリウム 125 g、および一般的な国内の網状システムで供給される水 2.21 リットルを 5 L ステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カ

30

【0099】

反応を、実質的に実施例 1 に記載のように、6 時間、95 で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

【実施例 7】

【0100】

液体ケイ酸カリウムおよび他の塩を用いたゼオライト N の形成

98% 固体水酸化カリウム 660 g、98% 固体塩化カリウム 660 g、液体ケイ酸カリウム(K a s i l 30、P Q 社(P Q C o r p o r a t i o n)、メルボルン、オーストラリアが供給) 150 g、および一般的な国内の網状システムで供給される水 2.21 L を 5 L ステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン 660 g を反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

40

【0101】

反応を、実質的に実施例 1 に記載のように、6 時間、95 で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。この実施例の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。

【実施例 8】

50

## 【0102】

ケイ酸カリウムおよびゼオライトN種を用いたゼオライトNの形成

98%固体水酸化カリウム660g、98%固体塩化カリウム660g、液体ケイ酸カリウム(Kasil 30、PQ社(PQ Corporation)、メルボルン、オーストラリアが供給)450g、一般的な国内の網状システムで供給される水2.21L、および実施例1の工程で形成されたゼオライトN180gを5Lステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン660gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

## 【0103】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、6時間、95℃で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライトNを水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表6に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。このサンプルのX線粉末回折の反射指数を表4に列挙する。この形態のゼオライトNのSi:Al比は、実施例1、2、および4で形成された材料より高いことに留意されたい。

10

## 【実施例9】

## 【0104】

2:1粘土を用いたゼオライトNの形成

98%固体水酸化カリウム1,150g、98%固体塩化カリウム850g、および一般的な国内の網状システムで供給される水1.6Lを5Lステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、モンモリロナイト(Activebond 23、ユニミン社(Unimin Pty Ltd)、オーストラリアにより供給)660gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

20

## 【0105】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、10時間、95℃で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライトNを水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表6に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。この実施例の粉末X線回折パターンを図5に示す。この形態のゼオライトNのSi:Al比は、カオリンから形成された材料より高く(実施例1、2、および4を参照)、標準的手順で測定したところ、得られたCEC値が小さかったことに留意されたい。

30

## 【実施例10】

## 【0106】

塩化物イオンを用いないゼオライトNの形成

98%固体水酸化カリウム1,650g、および一般的な国内の網状システムで供給される水0.9Lを5Lステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、90℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン330gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

## 【0107】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、12時間、90℃で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライトNを水で洗浄し、次いで(噴霧乾燥機などの)一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表6に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。このゼオライトN生成物のX線回折パターンを図6に示す。この生成物の反射指数を表4に示す。

40

## 【実施例11】

## 【0108】

アンモニウム塩および苛性アルカリを用いたゼオライトNの形成

97%塩化アンモニウム(レドックス・ケミカルズ社(Redox Chemicals)、クィーンズランド州、オーストラリア)660gを、5Lステンレス反応槽中の水1.93Lに加える。さらに、98%水酸化カリウム1,200gをこの混合物にゆっくりと加える。苛性アルカリ溶液を攪拌し、95℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン600gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

50

## 【 0 1 0 9 】

反応を、実質的に実施例 1 に記載のように、6 時間、9 5 で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。このサンプルの X 線粉末回折の反射指数を表 4 に列挙する。

## 【 実施例 1 2 】

## 【 0 1 1 0 】

低温、高含水量でのゼオライト N の形成

9 8 % 固体水酸化カリウム 1 , 8 8 0 g、9 8 % 固体塩化カリウム 1 , 3 1 0 g、一般的な国内の網状システムで供給される水 3 . 0 リットル、およびカオリン 3 7 5 g を 5 L ステンレス製反応槽に入れる。この反応混合物または粘性スラリーを 1 2 時間攪拌および 8 0 に加熱した後、5 0 未満に冷却して反応を停止させる。得られたスラリーをフィルターを用いて固形成分と液体成分に分離する。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

10

## 【 実施例 1 3 】

## 【 0 1 1 1 】

K O H およびナトリウム塩を用いたゼオライト N の形成

9 8 % 固体水酸化カリウム 6 6 0 g、9 8 % 固体塩化ナトリウム 1 5 0 g、および水 2 . 2 1 L を 5 L ステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、9 5 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン 6 6 0 g を反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

20

## 【 0 1 1 2 】

反応を、実質的に実施例 1 に記載のように、6 時間、9 5 で行う。固形アルミノケイ酸塩、ゼオライト N を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、表 6 に列挙した特性を有する最終生成物を形成する。

## 【 実施例 1 4 】

## 【 0 1 1 3 】

不十分な量のカリウムまたは塩化物を用いた比較合成例

9 8 % 固体水酸化カリウム 1 2 0 g、9 8 % 固体塩化カリウム 4 0 0 g、固体水酸化ナトリウム 3 5 0 g、および水 2 . 2 1 L を 5 L ステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、9 5 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン 6 6 0 g を反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

30

## 【 0 1 1 4 】

反応を、実質的に実施例 1 に記載のように、6 時間、9 5 で行う。固形アルミノケイ酸塩を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、X 線回折、バルク化学分析、表面積分析、およびカチオン交換容量など標準的な方法を用いて特徴付ける。このサンプルの X 線回折により、ゼオライト N 相が形成されていないことが示される。X 線データにより、結晶相が方ソーダ石であり、非晶質アルミノケイ酸塩材料を少量有することが示される。

40

## 【 実施例 1 5 】

## 【 0 1 1 5 】

クリステンセン ( C h r i s t e n s e n ) およびフェルボーグ ( F j e l l v a g ) ( 1 9 9 7 ) の反応比を用いた比較合成例

クリステンセン ( C h r i s t e n s e n ) およびフェルボーグ ( F j e l l v a g ) ( 1 9 9 7 ) が用いた試薬を同一比で組み合わせ、本特許出願に記載の工程条件に付す。9 8 % 固体塩化カリウム 6 6 0 g を水 2 . 6 L と組み合わせ、5 0 0 L ステンレス製反応槽に入れる。この溶液を攪拌し、9 5 に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、ゼオライト 4 A ( P Q 社 ( P Q C o r p o r a t i o n )、ビクトリア州、オーストラリアにより供給) 2 6 4 g を反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

50

## 【0116】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、6時間、95℃で行う。固形アルミノケイ酸塩を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、X線回折およびカチオン交換容量など標準的な方法を用いて特徴付ける。このサンプルのX線回折により、ゼオライトN相が形成されていないことが示される。X線データにより、結晶相がゼオライト4Aであることが示される。

## 【実施例16】

## 【0117】

クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjellvag）（1997）の反応比および低含水量を用いた比較合成例

10

クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjellvag）（1997）が用いた試薬、ゼオライト4Aおよび塩化カリウムを同一比で組み合わせ、実施例1で用いた同一の $H_2O/Al_2O_3$ 比で、本特許出願に記載の工程条件に付す。98%固体塩化カリウム660gを水0.6Lと組み合わせ、500Lステンレス製反応槽に入れる。この溶液を攪拌し、95℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、ゼオライト4A（PQ社（PQ Corporation）、ビクトリア州、オーストラリアにより供給）264gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

## 【0118】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、6時間、95℃で行う。固形アルミノケイ酸塩を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、X線回折およびカチオン交換容量など標準的な方法を用いて特徴付ける。このサンプルのX線回折により、ゼオライトN相が形成されていないことが示される。X線データにより、結晶相がゼオライト4Aであることが示される。

20

## 【実施例17】

## 【0119】

塩化物イオンを用いない高温での比較合成例

98%固体水酸化カリウム1,650g、および一般的な国内の網状システムで供給される水0.9Lを5Lステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン330gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。出発混合物中の反応物質の比は、実施例10に記載したものと同一である。

30

## 【0120】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、24時間、95℃で行う。6時間後と12時間後に反応混合物をサンプリングすると、カリオフィライトのみが形成されたことが明らかになる。固形アルミノケイ酸塩を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、X線回折およびカチオン交換容量など標準的な方法を用いて特徴付ける。このサンプルのX線回折により、ゼオライトNが形成されていないことが示される。X線データにより、結晶相がカリオフィライトであることが示される。

## 【実施例18】

## 【0121】

40

2種の塩からの不十分な量の塩化物を用いた比較合成例

98%固体水酸化カリウム660g、固体塩化カリウム100g、および固体塩化ナトリウム75gを、水2.21Lと共に5Lステンレス製反応槽に入れる。この苛性アルカリ溶液を攪拌し、95℃に加熱する。溶液をこの温度に保持しつつ、カオリン660gを反応混合物に、溶液を攪拌しながら加える。

## 【0122】

反応を、実質的に実施例1に記載のように、6時間、95℃で行う。固形アルミノケイ酸塩を水で洗浄し、次いで（噴霧乾燥機などの）一般的な乾燥方法を用いて乾燥し、X線回折およびカチオン交換容量など標準的な方法を用いて特徴付ける。

## 【0123】

50

このサンプルのX線回折パターン(図3)により、ゼオライトNが形成されていないことが示される。X線データにより、得られた材料は、米国特許第6,218,329号、米国特許第6,218,329号、および米国特許第5,858,081号に既述のカオリン非晶質誘導体であることが示される。

【実施例19】

【0124】

カリウムゼオライトNからナトリウムゼオライトN形への交換

実施例1に記載の方法で形成されたゼオライトN 20 kgをステンレス製反応槽に入れ、室温(約25℃)で2時間、2M NaOH溶液と十分に混合する。固形物と液体を一般的な手段(例えば、フィルタプレスまたは沈降/デカンテーション)で分離する。固形物を水中で十分に洗浄した後、一般的な手段(例えば、噴霧乾燥機)で乾燥する。固形物では、カリウムイオンの一部がナトリウムイオンに交換される。特性を表6に列挙する。X線粉末回折により、ナトリウム交換形態がゼオライトNであると確認される。本実施例に記載された種類のさらなる交換により、ゼオライトNにおいてカリウムイオンとナトリウムイオンがさらに交換される。

【実施例20】

【0125】

カリウムゼオライトNからアンモニウムゼオライトNへの交換

実施例3に記載の方法で形成されたゼオライトN 20 kgをステンレス製反応槽に入れ、70℃で2時間、5M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液と十分に混合する。固形物と液体を一般的な手段(例えば、フィルタプレスまたは沈降/デカンテーション)で分離し、固形物を水中で十分に洗浄し、70℃に2時間保持した5M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液を用いた2回目の交換に付す。固形物を水中で十分に洗浄し、一般的な手段(例えば、噴霧乾燥機)で乾燥する。固形物では、カリウムイオンがアンモニウムイオンに交換される。特性を表6に列挙する。X線回折により、この相がゼオライトN構造を有することが示される。バルク分析(K<sub>2</sub>O = 2.0重量%)では、カリウムイオンがほぼ完全に交換されたことが示され、強熱減量(loss-on-ignition)の測定値は高い(LOI = 23.4重量%)。

【実施例21】

【0126】

質量および重量基準でのアンモニウムイオンへのカチオン交換容量の比較例

ゼオライト4A(PQ社(PQ Corporation))、クリノプチロライト(オーストラリア産ゼオライト)、モンモリロナイト(Activebond 23)、およびカオリナイト(Kingwhite 65;ユニミン・オーストラリア社(Unimin Australia Pty Ltd))を、実施例1に開示の方法で調製したゼオライトNと比較する。

【0127】

標準的手順に記載のアンモニウムイオンの平衡交換のため、カチオン交換容量を実験的に測定する。表7では、本発明に記載のゼオライトNが、質量または体積比で最高のアンモニウムイオンCEC値を有することを示している。ゼオライトAもまた、低Si/Al比に従って、アンモニウムイオンに対する容量が大きい。しかし、以下に示すように、ゼオライトAはアンモニウムイオンに対する選択性など商業的基準を満たしていない。

【実施例22】

【0128】

ゼオライトAおよびクリノプチロライトと比較した、ゼオライトNのアルカリ土類またはアルカリイオン金属の存在下でのアンモニウムイオンに対する選択性

本実施例ではゼオライトN、ゼオライトA、およびクリノプチロライトを比較する。ゼオライト材料0.2gをアンモニウムイオン水溶液200mL(塩化アンモニウムから調製)に入れ、周囲温度で2時間持続的に攪拌する。ゼオライトN、A、およびクリノプチロライトのアルカリイオンの存在下での選択性を評価するために、異なる量のカルシウムイオン(塩化カルシウム前駆体から調製)をアンモニウムイオン溶液に加える。溶液中に

アンモニウムイオンが  $50 \text{ mg/L}$  の濃度で常に存在している場合の、ゼオライト N、A、およびクリノプチロライトのアンモニウム担持に与えるカルシウムイオン濃度の影響を図 9 a に示す。

#### 【0129】

ゼオライト N によるアンモニウムイオンの取り込み容量は、最大  $200 \text{ mg/L}$  の競合するカルシウムイオンの濃度に著しくは影響されない。一方、ゼオライト A によるアンモニウムイオンの取り込み容量は、競合するカルシウムイオンの存在下で著しく低下する。例えば、アンモニウムイオンの担持量は、カルシウムイオンが存在しない場合の  $23.5 \text{ g/kg}$  から、 $200 \text{ mg/L}$  のカルシウムイオンが存在する場合の  $7.1 \text{ g/kg}$  に変化する。高濃度カルシウムの存在下でのゼオライト A のアンモニウム担持は、クリノプチロライトのそれと同様である。クリノプチロライトは、全試験条件下でアンモニウムイオンに対する容量が小さい。

10

#### 【0130】

ゼオライト N、A、およびクリノプチロライトのアルカリ金属イオンの存在下での選択性を評価するために、異なる量のナトリウムイオンをアンモニウムイオン溶液に加える。溶液中にアンモニウムイオンが  $50 \text{ mg/L}$  の濃度で常に存在している場合の、ゼオライト N、A、およびクリノプチロライトのアンモニウム担持に与えるナトリウムイオン濃度の影響を図 9 b に示す。

#### 【0131】

ゼオライト N によるアンモニウムイオンの取り込み容量は、最大  $400 \text{ mg/L}$  の競合するナトリウムイオンの濃度に著しくは影響されない。驚くべきことに、ゼオライト A によるアンモニウムイオンの取り込み容量は、競合するナトリウムイオンの存在下で著しく低下する。例えば、アンモニウムイオンの担持量は、ナトリウムイオンが存在しない場合の  $23.5 \text{ g/kg}$  から、 $400 \text{ mg/L}$  のナトリウムイオンが存在する場合の  $8.7 \text{ g/kg}$  に変化する。クリノプチロライトは、全試験条件下でアンモニウムイオンに対する容量が小さい。

20

#### 【実施例 23】

#### 【0132】

$\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  イオンを有する水溶液中でのアンモニウムイオンに対する選択性の比較例

30

ゼオライト 4A (PQ 社 (PQ Corporation)) およびクリノプチロライト (オーストラリア産ゼオライト) を、実施例 1 および 19 に開示の方法で調製したゼオライト N と比較する。ゼオライト材料約  $0.2 \text{ g}$  を、室温で 1 時間、表 8 に示す濃度のアンモニウム、カルシウム、およびマグネシウムイオンを含む水溶液  $200 \text{ mL}$  で平衡化する。各溶液中の各ゼオライトについて、同等のカチオン交換容量として測定した比較結果を表 9 に示す。

#### 【0133】

表 9 では、両者の形態のゼオライト N が、カルシウムおよびマグネシウムイオンの存在下で、アンモニウムイオンの担持容量が大きいという特徴があることを示している。一方、ゼオライト A は、カルシウムおよびマグネシウムイオンの存在下では、アンモニウムイオンに対する選択性を有さない。さらに、クリノプチロライトに関するデータでは、この材料を試験溶液に加えると、カルシウムおよびマグネシウムイオン濃度が実際に上昇することを示している。クリノプチロライトのアンモニウムイオンに対する CEC 値は、ゼオライト N についての記録値よりかなり小さい。

40

#### 【0134】

$1,000 \text{ mg/L}$  のアンモニウムイオンを含む溶液において、ゼオライト N (実施例 1 および 19) のアンモニウムイオンの担持値は、 $50 \text{ mg/L}$  のカルシウムイオンが存在する場合にはそれぞれ  $444 \text{ meq/100 g}$ 、 $451 \text{ meq/100 g}$  であり、 $120 \text{ mg/L}$  のカルシウムイオンが存在する場合にはそれぞれ  $475 \text{ meq/100 g}$ 、 $434 \text{ meq/100 g}$  である。したがって、ゼオライト N は、広範囲のアンモニウムおよ

50

びアルカリ土類金属イオン濃度にわたって、アンモニウムイオン交換容量およびアンモニウムイオンに対する選択性に優れた材料である。

【0135】

一方、ゼオライト4Aの性能は、溶液中にカルシウムイオンがさらに存在することで悪影響を受ける。1,000mg/Lのアンモニウムイオンを含む溶液において、ゼオライト4Aでの担持値は、50mg/Lのカルシウムイオンが存在する場合には261meq/100gであり、120mg/Lのカルシウムイオンが存在する場合にはそれぞれ192meq/100gである。このことは、競合するCaおよびMgイオンの存在下でゼオライト4Aの性能が25%超低下することを意味している。

【0136】

クリノプチロライトでは、カルシウムイオンの濃度が120mg/Lまで上昇したカルシウムおよびマグネシウムイオンの存在下、アンモニウムへの交換は認められなかった。ただし、アンモニウムイオン担持値は全条件下で小さい(ゼオライトNより4倍超も小さい)。クリノプチロライトは、 $\text{Ca}^{+2}$  および  $\text{Mg}^{+2}$  の存在下でアンモニウムイオンを除去する商業的廃水処理に適した特性を提供しない。

【実施例24】

【0137】

アンモニウム担持ゼオライトの再生

一連の苛性アルカリ溶液を、アンモニウム担持ゼオライトNの再生用に比較した。再生溶液の組成としては、一連の濃度の工業グレードNaOH(単独)、NaOHおよびNaCl、NaOHおよび $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が挙げられる。各サイクルでのゼオライトNのアンモニウム担持には1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液を用いる。

【0138】

再生サイクルでは、アンモニウム担持ゼオライトN20gを250mLナルゲン(Nalgen)ボトル中の再生溶液80mLと接触させ、2時間恒常的に攪拌する。溶液を3,000rpmで5分間遠心分離し、アンモニウムの量と上澄み液のpHを測定する。2回目以降の再生では、再担持アンモニウムゼオライトN上で同じ手順を用いる。各再生溶液のアンモニウムイオンの除去率を、再生溶液中のアンモニウムを測定することで、再生前の固形サンプルを基準として求める。

【0139】

有効アンモニウム除去率を、NaOH+NaClおよびNaOH+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の比率が異なる溶液について、材料上の全アンモニウムの割合として図10および11に示す。図10および11のデータでは、再生液としての溶液の組み合わせの両方について、すべてのNaClまたは $\text{Na}_2\text{CO}_3$ とNaOHの比でアンモニウムが除去可能であることを示している。この結果は先行技術の教示と一致している。

【0140】

しかし、本発明のゼオライトNでは、NaOHが0.4M以上の濃度で存在する比において、アンモニウムイオンの除去率が高くなる(すなわち、75%超)。さらに、これらのデータでは、NaOH単独溶液で除去率が最高になることを示している。したがって、アンモニウム担持ゼオライトNは、この材料を劣化させない高pH(すなわち12超)に保持したNaOH溶液による再生に適している。

【0141】

アンモニウム担持ゼオライトNからの有効な除去率が実現可能であるNaOH濃度の範囲を図12に示す。低モル濃度(0.1M)では、除去率は40%と低い。しかし、モル濃度が高くなれば、具体的にはNaOHが0.4Mを超えれば、除去率は1回目の再生で85%を超え、2回目の再生ではそれより高くなる。この場合、ゼオライトNの形態は、第1担持/再生サイクルではカリウム形であり、第2担持/再生サイクルではナトリウム形である。引き続く再生では、モル濃度が0.4M超であれば、除去率は90%超に維持される。

【0142】

10

20

30

40

50

再生溶液のこの比較では、高濃度ナトリウム溶液、特にモル濃度が 0.4 を超える NaOH 溶液による再生に理想的であることを示している。この結果は、塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムを有する飽和石灰溶液がゼオライト F に好適な再生溶液であることを示したブレック (Breck) (米国特許第 3,723,308 号) の結果、ならびに NaOH を有する 1.0N NaCl (pH 12.0 に調整) を用いてゼオライト W および F を再生したシャーマン (Sherman) およびロス (Ross) (米国特許第 4,344,851 号) の結果と対照的である。図 10 のデータは、NaCl のモル濃度が高い pH 12.0 の NaCl / NaOH 溶液では、アンモニウム除去率が NaOH 単独溶液より著しく低い (すなわち、第 1 サイクルで 32 % 対 84 %、第 2 サイクルで 62 % 対 94 %) ことを示している。

10

#### 【実施例 25】

##### 【0143】

固定床カラムでのゼオライト N およびゼオライト A によるアンモニウム交換の比較例

試験材料の顆粒を、試験溶液の流れ、およびサンプルの分析に適した入口および出口を有するガラスカラム (直径約 52 mm、充填床高さ約 750 mm) に装入する。固定床処理用のカラム内装置の配置、および各種の材料のベッドボリュームの測定は当業者に公知である。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を 1,020 mg / L 含む合成溶液 (pH = 7.25) をカラムに、可変速度ポンプを用い、1.2 l / 時間 ~ 10.5 l / 時間の流量で導入する。アンモニウム担持に際しては、溶液を下向流としてポンプ供給し、再生時には、上向流としてポンプ供給する。アンモニウム担持ゼオライト N 用の再生溶液の使用は実施例 24 に記載されている。

20

##### 【0144】

ポンプでカラムを通した後の流出液中のアンモニウムイオン濃度、および処理溶液の体積を測定する。試験溶液は、各試験サンプルについて、1 時間当たり 4.5 ベッドボリュームまたは 1 時間当たり 2.25 ベッドボリュームという一定のベッドボリューム流量でポンプ供給する。いずれの場合でも、同様の質量のゼオライト材料を各カラム中で用いる。

##### 【0145】

2 つの異なる流量について、(実施例 1 に記載の) ゼオライト N およびゼオライト A のアンモニウム交換を比較したデータを図 13 および 14 に示す。いずれの場合でも、この実験では処理水中のアンモニウム濃度 50 mg / L とする「ブレイクスルー」点への到達にかかる時間 (または処理水の体積) は、ゼオライト A よりゼオライト N の方がはるかに長い (大きい)。例えば、図 13 では、ゼオライト A では 12 ベッドボリューム後にブレイクスルー点に到達するのに対し、ゼオライト N では 100 ベッドボリューム後にブレイクスルー点に到達する。図 14 のデータでは、ゼオライト A が 14 ベッドボリュームでブレイクスルー点に到達するのに対し、ゼオライト N は 120 ベッドボリューム後でもブレイクスルー点に到達しないことを示している。ゼオライト N の性能は、これらの条件下でゼオライト A のそれより優れていることが、当業者に認識されよう。

30

#### 【実施例 26】

##### 【0146】

固定床カラムでのゼオライト N およびクリノプチロライトによるアンモニウム交換の比較例

実施例 25 に記すように、試験材料の顆粒を、試験溶液の流れ、およびサンプルの分析に適した入口および出口を有するガラスカラム (直径約 52 mm、充填床高さ約 750 mm) に装入する。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を 30 mg / L 含む合成溶液 (pH = 7.6) をカラムに導入し、ポンプでカラムを通した後の流出液中のアンモニウムイオン濃度、および処理溶液の体積を測定する。試験溶液を、各試験サンプルについて 1 時間当たり 28 ベッドボリュームの一定流量でポンプ供給する。いずれの場合でも、同様の質量のゼオライト材料を各カラム中で用いる。この試験では、クリノプチロライトをコマロフスキー (Komarowski) およびユー (Yu) (1997) に記載の方法で前処理をしてアンモニウム担持

40

50

容量を最適化する。

【0147】

(実施例1に記載の)ゼオライトNおよびクリノプチロライトのアンモニウム交換を比較したデータを図15に示す。試験した各ゼオライトについて2回の担持サイクルが示されている。実施例24に記載のように、各ゼオライトを1回目の担持の後、1.2M NaOH溶液を用いて再生する。

【0148】

この実験での「ブレイクスルー」点は、処理水中のアンモニウム濃度5mg/Lとする。クリノプチロライトは、第1担持サイクルで約5ベッドボリューム分の合成溶液からアンモニウムを除去する能力を示すが、第2担持サイクルでは処理溶液中5mg/L未満のアンモニウムレベルを得られない。 10

【0149】

一方、本発明のゼオライトNは、第1担持サイクルの少なくとも3,000ベッドボリュームで、また再生後の第2担持サイクルの少なくとも3,750ベッドボリュームで、ブレイクスルー点を大きく下回る値までアンモニウムレベルを減少させる。

【0150】

各ゼオライトの担持容量は、再生溶液中のアンモニウムを単純に測定するか、完全担持サイクルの(すなわち、出口アンモニウム濃度が入口濃度の値の5%未満になる点までの)アンモニウム濃度を積分することで求めることが可能である。これらの方法を用いたところ、本実施例のクリノプチロライトの担持容量は、ゼオライト1kg当たり $\text{NH}_4^+$  2.3gである。この値は、コマロフスキー(Komarowski)およびユー(Yu)(1997)がクリノプチロライトについて以前に得たデータと一致している。ゼオライトNでは、担持容量はゼオライト1kg当たり $\text{NH}_4^+$  65gである。 20

【実施例27】

【0151】

複数の2価および1価イオンを含む廃水溶液中のゼオライトNおよびクリノプチロライトによるアンモニウム交換の比較例

実施例25に記すように、試験材料の顆粒を、試験溶液の流れ、およびサンプルの分析に適した入口および出口を有するガラスカラム(直径約52mm、充填床高さ約750mm)に装入する。下水処理プラント内で嫌気性消化装置の側流により生成されたpH8.0の廃水を、砂濾過工程の後でカラムに導入して、固形懸濁物を除去する。溶液を、各試験材料について1時間当たり2ベッドボリュームの一定流量でポンプ供給する。全カラムにおける試験材料の質量は、ゼオライトNとクリノプチロライトについて等しい。消化装置の側流は、 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  の濃度(それぞれ43mg/Lおよび13mg/L)、 $\text{Na}^+$  および  $\text{K}^+$  の濃度(それぞれ320mg/Lおよび230mg/L)が典型的であり、アルカリ度、BOD、COD、および全蒸発残留物(それぞれ4,500mg/L、94mg/L、1,300mg/L、および2,100mg/L)が高レベルである。入口アンモニウムイオン濃度は1,528mg/Lである。 30

【0152】

(実施例1に記載の)ゼオライトNおよびクリノプチロライトを用いたアンモニウム交換を比較したデータを図16に示す。これらの実験では、ゼオライトNは、50を超えるベッドボリュームを処理した後、ブレイクスルー点であるアンモニウムイオン35mg/Lに到達する。これに対し、同質量のクリノプチロライトでは、同一の運転条件下で、35mg/L未満の流出液濃度が得られない。図16に示すように、クリノプチロライトは、第1担持サイクルで、流出液のアンモニウムイオン濃度を約130mg/Lにしか低減させない。 40

【0153】

この例でのクリノプチロライトの低い性能は、小さいカチオン交換容量だけが原因ではなく、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、および $\text{K}^+$ の存在下でのアンモニウムイオンに対する低い選択性も原因である。しかし、ゼオライトNは、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、お 50

よび  $K^+$  などの競合するイオン、ならびに微量の遷移金属（例えば、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、および  $Fe^{2+}$ ）を含む消化装置の側流からアンモニウムイオンをきれいに除去する。

【実施例 28】

【0154】

下水処理プラントの 1 次流からのアンモニウムイオン除去

実施例 25 に記すように、試験材料の顆粒を、試験溶液の流れ、およびサンプルの分析に適した入口および出口を有するガラスカラム（直径約 52 mm、充填床高さ約 750 mm）に装入する。大規模下水処理プラント内で最初沈殿池の出口から回収された pH 7.0 の廃水を、予備濾過工程なしでカラムに導入して、固形懸濁物を除去する。1 時間当たり 5 ベッドボリューム、および 1 時間当たり 10 ベッドボリュームの一定流量でポンプ供給する。廃水は、 $Ca^{2+}$  および  $Mg^{2+}$ （それぞれ 30 mg/L および 22 mg/L）、 $Na^+$  および  $K^+$ （それぞれ 160 mg/L および 18 mg/L）の 1 次処理下水組成が典型的であり、アルカリ度、BOD、COD、固形懸濁物、および全蒸発残留物（それぞれ 560 mg/L、87 mg/L、100 mg/L、54 mg/L、および 628 mg/L）が典型的なレベルである。入口アンモニウムイオン濃度は 44 mg/L である。

10

【0155】

2 つの流量でこれらの交換カラムを用いてアンモニウムイオンを除去したデータを図 17 に示す。図 17 では、アンモニウムイオン 1 mg/L というブレイクスルー点について、ゼオライト N が、高流量でアンモニウムを除去するための優れた媒体であることを示している。ゼオライト N は、10 BV/時間（水力滞留時間 6 分間に等しい）、650 を超えるベッドボリュームについて、流出液のアンモニウム濃度を 1 mg/L 未満に低減させる。低流量（例えば、5 BV/時間）で、1,200 ベッドボリューム後の処理水中のアンモニウムイオン濃度はブレイクスルー点を大きく下回る。ゼオライト N のアンモニウムイオン除去性能が、入口カラム流を予備濾過することで向上することは、当業者には理解されよう。

20

【実施例 29】

【0156】

ゼオライト N による埋立浸出水からのアンモニウムイオン除去

実施例 25 に記すように、試験材料の顆粒を、試験溶液の流れ、およびサンプルの分析に適した入口および出口を有するガラスカラム（直径約 52 mm、充填床高さ約 750 mm）に装入する。埋立から回収された pH 約 8.2 の廃水を、予備濾過工程なしでカラムに導入して、固形懸濁物を除去する。浸出水を 1 時間当たり 4 ベッドボリュームの一定流量でポンプ供給する。浸出水は、 $Ca^{2+}$  および  $Mg^{2+}$  の濃度（それぞれ 62 mg/L および 38 mg/L）、 $Na^+$  および  $K^+$  の濃度（それぞれ 1,100 mg/L および 340 mg/L）が成熟埋立として典型的であり、アルカリ度、固形懸濁物、および全蒸発残留物（それぞれ 2,200 mg/L、18 mg/L、および 3,700 mg/L）が典型的なレベルである。入口アンモニウムイオン濃度は 205 mg/L である。

30

【0157】

予備処理したゼオライト N 固定床カラム上にアンモニウムを 2 回連続して担持したデータを図 18 に示す。1.2 M NaOH 溶液を用いたアンモニウム担持ゼオライト N の再生は、実施例 24 で概説した方法にのみ従って行う。この廃水では、ナトリウムおよびカリウムイオンの濃度は、アンモニウムイオン濃度の何倍にもなる（約 6 倍係数）。しかし、図 18 のデータでは、多くのベッドボリューム（例えば、4 BV/時間で 230 を超えるベッドボリューム）により、処理済み流出液中のアンモニウムイオン濃度が 1 mg/L 未満に低減されることが明らかに示されている。さらに、ゼオライト N 顆粒の再生後のアンモニウム担持容量は、第 1 サイクルでのアンモニウム担持容量以上である。

40

【実施例 30】

【0158】

反芻胃液における、典型的なレベルのカルシウム、カリウム、およびナトリウムイオンの存在下での水溶液からのアンモニウムイオン除去のためのゼオライト N の使用

50

ゼオライト 4 A およびクリノプチロライトを、実施例 1 および 19 に記載のゼオライト N と比較する。ゼオライト材料 0.2 g を、室温で 1 時間、アンモニウムイオン 1,000 mg/L、カルシウムイオン 100 mg/L、カリウムイオン 2,000 mg/L、およびナトリウムイオン 2,000 mg/L を含む水溶液 200 mL で平衡化する。この溶液をゼオライト A、ゼオライト N、およびクリノプチロライトで処理した結果を表 10 に示す。

#### 【0159】

表 10 のデータから、ゼオライト N は、カルシウム、ナトリウム、およびカリウムイオンの存在下でアンモニウムイオンの担持容量が大きいという特徴があることが明らかになる（正の担持値は、イオンが当該材料により吸収されることを示し、負の値は、イオンが当該材料により溶液に放出されることを示す）。一方、理論的にはアンモニウムイオン担持容量が大きいゼオライト 4 A は、カルシウム、ナトリウム、およびカリウムイオンの存在下ではアンモニウムイオンに対する選択性を持たないことが分かった。さらに、クリノプチロライトに関するデータは、この材料を試験水溶液に加えると、カルシウムおよびマグネシウムイオン濃度が実際に上昇するという点で異例である。クリノプチロライトのアンモニウムイオンに対する CEC 値は、ゼオライト N についての記録値よりかなり小さい。

10

#### 【0160】

アンモニウムに対する選択率は、例えば以下のように定義される。

選択率 (%) = (ゼオライトの  $CEC_{NH_4^+} / CEC_{total}$ ) × 100 (1)

(式中、総  $CEC_{total}$  = カルシウムに対する CEC + アンモニウムに対する CEC + ナトリウムに対する CEC (+/- カリウムに対する CEC)、 $CEC_{NH_4^+}$  = アンモニウムイオンに対する CEC である。) 式 (1) におけるナトリウムまたはカリウムイオンの選択は、どちらのイオンが当該材料に吸収されるかに依存する。溶液中の過剰イオンに関するデータも表 10 に示す。この値は、当該材料を加えた後の溶液中のイオン濃度の測定値から計算する。すべての場合で過剰イオンの値が小さいことは、これらの実験条件下で、(不溶相の沈殿ではなく)イオン交換が行われていることを示している。

20

#### 【0161】

表 10 に現れている値は、ゼオライト N が、ゼオライト 4 A およびクリノプチロライトに比べ、アルカリ金属およびアルカリ土類イオンよりアンモニウムを選択する選択性が高いことを明らかに示している。この選択性は、反芻動物でのアンモニア濃度制御の商業用途において決定的に重要な特性である。

30

#### 【実施例 31】

#### 【0162】

ペットリターの成分としてのゼオライト N の使用

キャットリターからのアンモニアに関連する悪臭低減におけるゼオライト N の有効性を、6 件の専門的獣医学診療で評価する。一般的なキャットリターの約 10% をゼオライト N 顆粒で置き換え、改変したリターを、各獣医学診療で標準的手順に従って動物かごに入れる。次に、悪臭低減の程度に関するスタッフからの主観的反応を収集する。すべての場合で、ゼオライト N はアンモニアの悪臭低減に成功したと考えられる。その使用による動物、特に猫への悪影響はない。

40

#### 【実施例 32】

#### 【0163】

水槽における低アンモニウム濃度を維持するためのゼオライト N の使用

10 種の異なる魚がいる別々の水槽 (淡水または塩水) にゼオライト N を適用して、自然要因によるアンモニウムイオンの集積を減少させる。このゼオライトはいくつかの異なる配置で存在する。すなわち、(i) 空気駆動コーナーフィルター、(ii) 該フィルター内のナイロンメッシュ袋、または (iii) 浮動型ナイロンメッシュ袋のいずれかの中に位置している。各水槽には、種に応じて 3 ~ 300 匹の魚がいた。各水槽中の水の pH は 7.0 ~ 7.2 の範囲であった。ゼオライト N を水槽中に、12 週間 ~ 48 週間、魚に

50

悪影響を与えずに保持する。この間、全水槽中のアンモニウムレベルは  $0.2 \text{ mg/L}$  未満にとどまっていた。

【実施例 33】

【0164】

カルシウムイオンの存在下で水溶液からの銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、カドミウム、または鉛イオンへの比較交換例

ゼオライト 4A (PQ 社 (PQ Corporation)) およびクリノプチロライト (オーストラリア産ゼオライト) を、実施例 1 (カリウム形態) および 19 (ナトリウム - カリウム形態) に開示のゼオライト N と比較する。ゼオライト材料約  $0.2 \text{ g}$  を室温で 1 時間、適切な金属イオン (例えば、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、カドミウム、または鉛)  $50 \text{ mg/L}$  およびカルシウムイオン  $200 \text{ mg/L}$  を含む水溶液  $200 \text{ mL}$  で平衡化する。金属イオンとカルシウムイオンを含む各溶液について、各ゼオライトの相対カチオン担持容量を表 11 に示す。特定金属イオンの選択率も表 11 にまとめて示す。

10

【0165】

例えば、ゼオライト N は、カルシウムイオンの存在下で銅イオンの担持容量が大きいという特徴があることが、表 11 から明らかになる (正の担持値は、イオンが当該材料により吸収されることを示し、負の値は、イオンが当該材料により溶液に放出されることを示す)。同様に、ゼオライト 4A は、銅イオン担持容量について同程度の値を示す。クリノプチロライトは、水溶液からの銅イオンの交換性能が非常に劣る材料である。

【0166】

20

しかし、各ゼオライトのカルシウムイオン取り込み量は著しく異なる。ゼオライト 4A は大量のカルシウムイオンと交換し、クリノプチロライトはカルシウムイオンの担持量が少ない。ゼオライト A とクリノプチロライトのいずれも、カルシウムイオンの取り込み量はアンモニウムイオンの取り込み量の約 2 倍である。しかし、銅イオンの存在下でカルシウムイオン交換量が最も少ないゼオライト N の性能は、この材料が銅などのイオン径が小さい金属イオンに対する選択性が最も高いことを示している。表 11 では、ゼオライト N とゼオライト 4A およびクリノプチロライトとの、銅に対する選択率の値を比較している。表 11 のデータは、溶液中の過剰量の競合するカルシウムイオンの存在下で、ゼオライト N が銅イオンに対する最も高い選択性を有することを示している。

【0167】

30

同様のデータが亜鉛 / カルシウム、ニッケル / カルシウム、コバルト / カルシウム、カドミウム / カルシウム、および鉛 / カルシウム系について得られる。これらのデータを表 11 に示す。表 11 に示すように、ゼオライト N 上のカドミウム担持値は銅イオン担持値に比べ小さいが、ゼオライト N のカルシウムイオンではなくカドミウムイオンを選択する選択性は高い ( $80\%$  超)。カドミウムに対するこれらの選択率値は、ゼオライト 4A の値より著しく大きい。クリノプチロライトの選択率値は、 $100\%$  ではあるが、担持容量が著しく小さいため ( $100 \text{ g}$  当たり  $3 \text{ meq}$  未満)、ほとんど実際的な値ではない。

【0168】

表 11 では、ニッケルに関するデータを列挙し、実施例 1 のゼオライト N が実施例 19 のゼオライト N より担持容量が小さいが、いずれもゼオライト 4A より著しく大きいことを示している。カルシウムイオンではなくニッケルイオンを選択する選択性は、ゼオライト 4A またはクリノプチロライトよりゼオライト N の方が著しく高い。同様に、ゼオライト N のコバルトおよび鉛に対する選択性は、ゼオライト A またはクリノプチロライトについて測定した選択性より高い。本実施例で用いたゼオライトについて、これらの金属イオン対カルシウムの選択性データを図 19 に示す。

40

【0169】

各金属 / アルカリイオン系における溶液中の過剰イオンも表 11 に示す。この値は、当該材料を加えた後の溶液中のイオン濃度の測定値から計算する。すべての場合で過剰イオンの値が小さいことは、これらの実験条件下で、(不溶相の沈殿ではなく) イオン交換が行われていることを示している。理論に拘束されるのは望ましくないが、カルシウムイオ

50

ンではなく銀などの他の金属イオンを選択する選択性が同様に高いことが、ゼオライト N では見込まれる。

#### 【実施例 34】

##### 【0170】

土壤補充物としてゼオライト N を用いた窒素溶脱の低減

砂質土壤をゼオライト N (実施例 1 に開示のように調製) と 0、1、2、4、および 8 g / kg の割合で十分混合する。土壤混合物をカラムに充填し、天然地下井戸から得た水で処理する。処理水の最初の 20 ml を硫酸アンモニウム肥料で、土壤 1 kg 当たり 25 mg N の割合で施肥する。土壤カラム全体で 1 分当たり 10 ミリリットルの流量を維持する。浸出水のサンプルを 10 ml バイアルに収集し、アンモニウムおよび総窒素含有量を分析する。浸出水サンプル中の窒素を分析したデータを、処理された細孔の容積 (すなわち、井戸水の体積流量に等しい) について、図 20 にプロットする。

10

##### 【0171】

図 20 では、ゼオライト N が土壤カラムと混合されていない対照サンプルが、砂質土壤に典型的な窒素浸出率を示している。例えば、溶液処理した 1 細孔容積中、50 % を超える利用可能な窒素がカラムから浸出する。しかし、土壤混合物にゼオライト N を加えると、窒素浸出は著しく低減する。1 細孔容積において、利用可能な窒素は 5 % 未満しかカラムから浸出しない。ゼオライト N の適用率が最低の 4 細孔容積では、10 % 未満の窒素がカラムから浸出する。

20

#### 【実施例 35】

##### 【0172】

ゼオライト N の抗菌活性

実施例 1 に開示の方法に従って調製されたゼオライト N を亜鉛、銀、およびアンモニウムイオンと同時に交換する。同時交換された形態のゼオライト A も、ゼオライト N との比較のために調製する。銀、亜鉛、およびアンモニウムイオンと同時に交換されたゼオライトは以下のようにして調製する。ゼオライト 0.1 kg を、硝酸銀 0.05 M、硝酸亜鉛 0.454 M、および硝酸アンモニウム 0.374 M を含む水溶液 375 ml と混合する。水を加えて総体積 1000 ml の溶液を調製した後、終夜サンプルを攪拌、約 50 で加熱する。濾過および 110 で乾燥後、交換されたゼオライトサンプルは銀を 2 重量 %、Zn を 11 重量 %、アンモニウムを 2.5 重量 % 含んでいた。

30

##### 【0173】

細胞約  $10^6$  個の細菌細胞懸濁液は、滅菌蒸留水 100 ml から構成され、滅菌フラスコ内に入っている。抗菌ゼオライト粉末 100 mg を試験懸濁液に加える。対照サンプルは、抗菌ゼオライト材料が存在しない、細胞約  $10^6$  個の細菌懸濁液 100 ml である。評価用に 3 種の別個の菌株、すなわち大腸菌 ACM 1900、緑膿菌 ACM 5201、および黄色ブドウ球菌 ACM 1901 を調製する。大腸菌および緑膿菌は同じくグラム陰性株であり、黄色ブドウ球菌はグラム陽性である。

##### 【0174】

フラスコを、28、照明条件下のインキュベーション室内の 150 rpm 振とう機上に置く。0、4、および 24 時間目に、培養液 1 ml を取り出し、系列希釈を行う。細菌濃度を測定するために、希釈液を P Y E A のスプレッドプレート上に置く。プレートを終夜、37 でインキュベートした後、細菌の生細胞数のカウントを行う。

40

##### 【0175】

各菌株についてプレート上でカウントした結果を表 12 に列挙する。プレート上でのカウントによって、これら 3 種の菌株は、ゼオライト N およびゼオライト A のどちらに 4 時間および 24 時間接触させても殺菌されることが分かる。

#### 【実施例 36】

##### 【0176】

活性抗菌イオン交換ゼオライトの存在下でのアルカリ土類イオンの取り込みの比較例

銀交換ゼオライト N およびゼオライト A を比較のために以下の手順で調製する。水 1 .

50

5 Lを含む5 Lビーカーにゼオライト20 gを加える。硝酸銀33.97 gを水0.5 Lに溶解した後、ゼオライトスラリーを含むビーカーに加える。周囲温度で2時間攪拌後、溶液をデカントし、ゼオライト粉末を110 で乾燥する。

【0177】

次に、銀交換ゼオライトを、カルシウムイオン100 mg/Lおよびマグネシウムイオン20 mg/Lを含む水溶液と接触させて、交換されたゼオライトによるアルカリ土類イオン取り込みの程度を測定する。試験溶液は適量の塩化カルシウムおよび硫酸マグネシウムを脱イオン水に加えることで作製する。次に、ゼオライト0.2 gをアルカリ土類試験溶液200 mLに、周囲温度で1時間かけて加える。原子吸着分光法(AAS)を用いて、銀ゼオライト材料への接触前後の、溶液中カルシウムおよびマグネシウムイオンの濃度を測定する。次に、カルシウムまたはマグネシウムイオンの量を、ミリモル単位で濃度測定値から計算する。ゼオライトNおよびゼオライトAのCaおよびMgイオン取り込み量(meq/ゼオライト100 gとして)は、それぞれ47 g/kgおよび348 g/kgである。

10

【0178】

既に従来技術に記載され、従来技術で知られているように、これらのCEC値はCaおよびMgイオンがゼオライトAで容易に交換されることを示している。ゼオライトNがCaおよびMgイオンを取り込む量の少なさは、ゼオライトAと比べより制御された形で銀イオンが試験溶液に放出されることを示唆している。Ag交換ゼオライトAを何回も再利用すると、Ag交換ゼオライトNよりも早く抗菌活性が失われることがある。

20

【実施例37】

【0179】

ゼオライトNを用いたアンモニアガス吸収

銀交換ゼオライトNを以下の手順で調製する。水1.5 Lを含む5 Lビーカーにゼオライト20 gを加える。硝酸銀33.97 gを水0.5 Lに溶解した後、ゼオライトスラリーを含むビーカーに加える。周囲温度で2時間攪拌後、溶液をデカントし、ゼオライトを110 で乾燥する。

【0180】

亜鉛交換ゼオライトNを以下のように調製する。0.454 M硝酸亜鉛溶液500 mLをゼオライトN50 gと混合し、50 で5時間攪拌および加熱する。溶液をデカントした後、新しい硝酸亜鉛溶液で2回目の交換を行う。最後に、亜鉛交換ゼオライトを洗浄、110 で乾燥する。

30

【0181】

銀交換および亜鉛交換ゼオライトN(ゼオライトAg-NおよびゼオライトZn-N)のサンプル約0.25 gを温度制御された反応容器に入れ、質量流量制御装置を用いて表13に列挙した組成の気流に付す。空間速度は全実験で50,000 hr<sup>-1</sup>に維持する。反応容器を制御された加熱および冷却手順に付し、固定した2時間にわたる80 および120 という2つの運転温度でのアンモニアガスの吸着を測定する。吸着材上のアンモニアガス含有量をアンモニア種の蒸留除去により測定する。80 および120 でのアンモニアガス吸着データを表13に示す。

40

【実施例38】

【0182】

ゼオライトNを用いた廃水からのアニオンの吸着

実施例25に記すように、試験材料の顆粒を、試験溶液の流れ、およびサンプルの分析に適した入口および出口を有するガラスカラム(直径約52 mm、充填床高さ約750 mm)に装入する。下水処理プラント内で嫌気性消化装置の側流回路により生成されたpH 8.0の廃水を、砂濾過工程の後でカラムに導入して、固形懸濁物を除去する。溶液を、各試験材料について1時間当たり2ベッドボリュームの一定流量でポンプ供給する。消化装置の側流は、Ca<sup>2+</sup> およびMg<sup>2+</sup> の濃度(それぞれ43 mg/Lおよび13 mg/L)、Na<sup>+</sup> およびK<sup>+</sup> の濃度(それぞれ320 mg/Lおよび230 mg/L)が典型

50

的であり、アンモニウム、アルカリ度、BOD、COD、および全蒸発残留物（それぞれ1,528mg/L、4,500mg/L、94mg/L、1,300mg/L、および2,100mg/L）が高レベルである。入口硫酸イオン濃度は265mg/Lである。

【0183】

それぞれ5ベッドボリュームおよび50ベッドボリュームの流量の廃水の処理について、本実施例のデータを表14に列挙する。表14は、全リン濃度が230mg/Lから、処理廃水5ベッドボリュームおよび50ベッドボリュームでそれぞれ120mg/Lおよび190mg/Lに低下することを示している。表14に示すように、多くの競合するイオンを含むこれらの条件下では、鉄、マンガン、および亜鉛も減少する。

【実施例39】

10

【0184】

油吸収の比較例

ゼオライトNのサンプル（実施例1、4、7～11、13、および20）を標準的なアマニ油吸収試験に付し、以下の市販材料、すなわち（a）アルミナ水和物（AS303、コマーシャル・ミネラル社（Commercial Minerals Ltd.）より供給）、（b）Activebond 23ベントナイト（コマーシャル・ミネラル社（Commercial Minerals Ltd.）より供給）、（c）ゼオライト4A（PQ社（PQ Corporation）より供給）、（d）Trubond MWベントナイト（コマーシャル・ミネラル社（Commercial Minerals Ltd.）より供給）、（e）キングロイ（Kingaroy）産カオリン（Kings white 65、ユニミン・オーストラリア社（Unimin Aust., Pty Ltd.）、（f）アタパルジャイト（米国粘土鉱物協会のソース粘土（Clay Minerals Society Source Clays）PF1-1、ギアドセン郡（Gadsen County）、フロリダ州産）と比較する。実施例1、4、7～11、13、および20のゼオライトNサンプルならびに市販材料に関するこれらの標準油吸収試験の結果を表15に示す。

20

【0185】

表15では、ゼオライトNが高い油吸収容量を有し、ベントナイトおよびゼオライト4Aより著しく高い値を有することを示している。ゼオライトNの油吸収容量は、（その特性から洗浄剤に用いられる）ゼオライトXまたはゼオライトAより大きく、アタパルジャイト、ベントナイト、カオリン、およびアルミナ水和物以上である。

30

【0186】

【表 1】

表1

従来技術で製造された、選択されたゼオライトの反応条件の比較

パラメータ	バレルら (Barrer et al.) (1953)		バレル (Barrer) および マルシリー (Marcilly) (1970)		バレル (Barrer) およびマンディ (Munday) (1971)
バッチ組成					
材料の種類	方沸石	ゲル	Na-X	カオリン	カオリン
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4	2.5	2	2
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.78	0	1	19.9
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0	1	0	0
H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	>68	284	103	378
KCl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	未確定	67	24.4	0
NaCl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0
温度 (°C)	450	450	260	>200	80
時間 (日)	2	1	4	4	12
材料の質量	<15g	<10g	<15g	<10g	27g
バッチ法	静的、 オートクレーブ	静的、 オートクレーブ	静的、 オートクレーブ	静的、 オートクレーブ	静的、 オートクレーブ
生成物	白榴石＋ ゼオライトN	カルシライト＋ゼ オライトN	ゼオライトF	カリオフィライト	ゼオライトF

10

20

【 0 1 8 7 】

【表 2】

ゼオライトN安定領域近傍の他の相を含む、本研究および従来技術で製造されたゼオライトNの反応条件の比較

パラメータ	クリステンセン および フェルボーグ (1997)	本研究 実施例 1	本研究 実施例 4	本研究 実施例 5	本研究 実施例 6	本研究 実施例 7	本研究 実施例 9	本研究 実施例 10	本研究 実施例 11	本研究 実施例 12	本研究 実施例 15	本研究 実施例 16	本研究 実施例 18
バッチ組成													
材料の種類	Na-A	カオリン	カオリン	カオリン	カオリン	カオリン	モンモリロ ナイト	カオリン	カオリン	カオリン	Na-A	Na-A	カオリン
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2.2	4	2	2	2	2	2	2
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	2.3	2.8	2.5	1.7	2.5	5.6	11.5	4.6	11.5	0	0	2.5
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	1	1	0
H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205	50	46	60	51	51	54	51	51	126	205	58	51
KCl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.3	3.5	0	9.5	2.0	3.5	6.3	0	0	12.1	12.3	12.3	0.5
NaCl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	2.2	2.8	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0.5
Cl/SiO <sub>2</sub>	6.2	1.7	1.1	6.1	1.4	4.0	1.6	0	2.7	6.1	6.2	6.2	0.5
カチオン比*	0.9	1.0	0.7	0.8	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
過剰アルカリ度*	6.7	3.5	3.5	8.1	3.6	3.4	4.1	11.0	4.1	17.1	6.7	6.7	2.3
温度(°C)	300	95	95	95	95	95	95	90	95	80	95	95	95
時間(日)	7	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.4	0.5	0.25	0.5	0.25	0.25	0.25
材料の質量	135g	475kg	345kg	5.2kg	4.0kg	4.3kg	4.3kg	2.9kg	4.4kg	6.6kg	3.5kg	4.6kg	3.7kg
バッチ法	静的、 オートクレーブ	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力	攪拌、周 囲圧力
生成物	ゼオライトN	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト N	ゼオライト A	ゼオライト A	KAD
Si/Al	1.0	1.05	1.07	1.04	1.07	1.11	2.4	1.03	1.04	1.04	un	un	un

\* カチオン比は式  $f = K / (K + Na)$  で計算。過剰アルカリ度は式  $m = (K + Na - Al) / Si$  で計算

un = 測定不能

【表 3】

表3  
実施例に開示のゼオライトNの組成形態

	M <sup>**</sup>	N <sup>**</sup>	Si:Al	X <sup>**</sup>	Y <sup>**</sup>
実施例1	K	-	1.0	Cl	-
実施例4	K	Na	1.1	Cl	-
実施例6	K	Na	1.1	Cl	(OH) <sup>*</sup>
実施例8	K	-	1.2	Cl	-
実施例9	K	(Fe,Mg) <sup>*</sup>	2.4	Cl	(OH) <sup>*</sup>
実施例10	K	-	1.0	-	OH
実施例11	K	NH <sub>4</sub>	1.0	Cl	
実施例19	K	Na	1.0	Cl	(NO) <sup>*</sup>
実施例20	NH <sub>4</sub>	K	1.0	Cl	(NO) <sup>*</sup>
実施例33	K	Cu	1.0	Cl	-
実施例33	K	Zn	1.0	Cl	-
実施例33	K	Ni	1.0	Cl	-
実施例33	K	Co	1.0	Cl	-
実施例33	K	Cd	1.0	Cl	-
実施例35	K	NH <sub>4</sub> , Zn, Ag	1.0	Cl	(NO) <sup>*</sup>
実施例37	Na	Ag	1.0	Cl	(NO) <sup>*</sup>
実施例37	K	Zn	1.0	Cl	(NO) <sup>*</sup>

\*化学量論で推定

\*\*ゼオライトNの一般式に関連

10

20

【表 4】

選択された例のX線回折パターンに関するhkl、 $2\theta$  (obs)、および強度の比較

指数			ゼオライトN 実施例 8		ゼオライトN 実施例 10		ゼオライトN 実施例 11		87-2476 クリステンセン及びフェルボーク	
H	K	L	$2\theta$ (Obs)	$I_{hkl}$	$2\theta$ (Obs)	$I_{hkl}$	$2\theta$ (Obs)	$I_{hkl}$	$2\theta$ (Obs)	$I_{hkl}$
1	0	1	11.20	6					11.19	24
0	1	1					11.24	5	11.19	24
1	1	0	12.64	44	12.59	48	12.70	49	12.64	87
0	0	2	13.54	11	13.54	11	13.58	13	13.52	24
0	2	0					17.92	5		
1	1	2	18.54	5	18.46	10	18.53	9	18.55	8
2	1	1					21.12	11	21.17	10
1	2	1	21.21	7	21.23	12	21.22	13	21.17	10
1	0	3	22.24	4			22.24	11	22.25	3
0	2	2	22.64	3			22.64	9		
2	2	0	25.47	36	25.41	19	25.48	33	25.44	44
0	0	4	27.23	24	27.16	20	27.30	19	27.23	26
3	0	1					27.70	16	27.90	3
0	3	1	27.92	7	28.04	17			27.90	3
3	1	0			28.44	40	28.38	35	28.52	36
1	3	0	28.58	42					28.52	36
2	1	3					28.65	68	28.70	27
2	2	2	28.95	97	28.92	100	28.98	83	28.92	100
1	1	4	30.13	82	30.00	77	30.20	100	30.12	77
1	3	2	31.72	10 0	31.68	78	31.75	71	31.65	98
2	0	4			32.63	16			32.80	19
0	2	4	32.85	18	32.90	16			32.80	19
2	3	1	33.39	27	33.37	21	33.38	27	33.34	35
3	0	3					33.84	14		
0	3	3	34.11	6	34.18	18				
1	0	5	35.45	9					35.44	5
0	1	5					35.53	17	35.44	5
4	0	0			36.13	12	36.07	15		
0	4	0			36.54	11				
2	2	4	37.68	7			37.62	17	37.61	3
4	1	1	38.08	7	38.02	12	37.89	15	38.06	3
3	3	0			38.56	18	38.50	20	38.57	1
3	2	3	38.67	9					38.72	4
0	4	2	38.95	7	39.10	11			38.92	3
3	1	4					39.71	24	39.84	14
1	3	4	39.90	21	39.85	23			39.84	14
1	2	5					39.98	26	39.99	11
4	2	0					40.52	14		
2	4	0	40.86	6	40.79	13				
3	3	2	41.12	10	41.06	14	40.99	15	41.05	5
0	0	6	41.32	9	41.33	13	41.33	12	41.35	3
4	1	3	42.95	15	42.95	18			42.95	12
4	2	2					42.95	16		
2	4	2	43.15	14	43.22	17	43.22	18		
1	1	6	43.49	7	43.42	15			43.11	3
3	0	5			44.03	12			44.11	2
0	3	5	44.16	5			44.16	15	44.11	2
2	0	6					45.38	13		
4	0	4			45.92	12	45.85	16	45.98	6
0	4	4	46.01	11			45.98	14	45.98	6

10

20

30

40

【表 5】

表5

リサイクルありの場合となしの場合との苛性アルカリ使用の比較

反応物質の質量	リサイクルなし	リサイクルあり
カオリンの質量 (kg)	675	675
苛性アルカリの質量 (kg)	1,350	821
ゼオライトNの質量 (kg)	783	783
苛性アルカリ:生成物比	1.7	1.05

【表 6】

表6  
実施例で製造されたゼオライトNの特性

サンプル番号	精密化された単位格子寸法 (I222空間群)			バルク分析						CEC (meq/100g)	BET表面積 (m <sup>2</sup> /g)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	LOI	Si:Al	
実施例1	9.924(3)	9.893(4)	13.114(3)	34.5	28.4	27.2	<0.5	2.4	7.2	1.03	10.7
実施例2、運転1回目	9.920(3)	9.866(3)	13.092(3)	33.4	26.5	23.2	<0.5	2.5	11.1	1.07	9.9
実施例2、運転3回目	9.911(3)	9.872(3)	13.094(4)	34.6	28.0	24.4	<0.5	2.4	7.2	1.05	5.3
実施例2、運転5回目	9.923(3)	9.889(4)	13.112(3)	33.4	27.0	23.4	<0.5	2.4	10.4	1.05	11.4
実施例2、運転8回目	9.923(4)	9.886(5)	13.105(5)	34.4	28.1	24.2	<0.5	2.3	7.6	1.04	10.5
実施例3	9.942(2)	9.876(3)	13.102(4)	36.0	27.7	26.7	<0.5	2.6	6.89	1.10	14.8
実施例4	9.920(2)	9.863(2)	13.097(3)	36.0	28.6	24.6	1.4	2.2	7.26	1.07	13.6
実施例5*	9.923(2)	9.852(2)	13.075(3)	33.9	27.8	22.9	1.4	2.3	10.9	1.04	10.3
実施例6	9.941(2)	9.866(2)	13.079(3)	35.3	27.9	22.7	1.5	1.7	9.9	1.07	13.4
実施例7	9.899(3)	9.833(3)	13.059(4)	35.8	27.6	22.8	<0.5	2.0	10.7	1.10	12.6
実施例8	9.910(2)	9.872(2)	13.080(2)	38.2	26.3	25.8	<0.5	3.0	6.7	1.23	10.1
実施例9	9.926(2)	10.012(3)	13.196(4)	48.2	17.3	16.6	<0.5	1.6	8.3	2.36	99.9
実施例10*	9.929(3)	9.852(3)	13.104(4)	34.8	28.6	23.4	0.9	<0.1	7.4	1.03	55.0
実施例11*	9.946(2)	9.870(2)	13.084(3)	36.3	29.7	19.3	0.6	1.5	11.0	1.04	21.9
実施例12	9.918(2)	9.870(3)	13.093(4)	33.0	27.0	24.4	<0.5	2.5	11.5	1.04	12.1
実施例13*	9.933(2)	9.869(2)	13.092(4)	35.7	28.6	20.8	1.3	1.3	10.6	1.08	17.2
実施例19	9.932(2)	9.863(2)	13.087(3)	35.9	29.1	17.4	4.5	1.8	10.3	1.05	15.5
実施例20	9.953(2)	9.880(2)	13.214(3)	37.6	31.9	2.0	0.1	2.3	23.4	1.00	14.7

\*CEC値は「標準手順」として記載の1M NH<sub>4</sub>Cl平衡交換について測定。

\*CEC値は「乾燥重量」基準の測定値。

【表 7】

表7  
アルミノケイ酸塩特性の比較

特性	カオリン	モンモリロナイト	クリノプチロイト	ゼオライト 4A	ゼオライトN (実施例1)
Si:Al	1.09	3.64	4.5	1.0	1.03
CEC <sup>+</sup> (meq/100g)	19	64	110	472	528
CEC* (meq/L)	un	un	1,331	2,832	4,224
表面積 (m <sup>2</sup> /g)	15.2	78	11.5	2.3	10.7

<sup>+</sup>CEC値は「標準手順」として記載の1M NH<sub>4</sub>Cl平衡交換について測定。

un＝測定不能。

\*顆粒密度について測定した値。

10

【 0 1 9 3 】

【表 8】

表8  
実施例23の溶液組成

	アンモニウムイオン 濃度 (mg/L)	カルシウムイオン 濃度 (mg/L)	マグネシウムイオン 濃度 (mg/L)
溶液1	30	50	20
溶液2	200	50	20
溶液3	1000	50	20
溶液4	30	120	20
溶液5	200	120	20
溶液6	1000	120	20

20

【 0 1 9 4 】

## 【表 9】

表9

実施例23に記載のゼオライトへのカルシウム、マグネシウム、およびアンモニウムイオンの担持に関するデータ

	溶液1	溶液2	溶液3	溶液4	溶液5	溶液6
Ca <sup>2+</sup> 担持 (meq/100g)						
ゼオライトN (実施例1)	10	25	18	16	32	28
ゼオライトN (実施例19)	23	20	9	25	29	16
ゼオライト4A	229	236	206	423	379	297
クリノプチロライト	-17	-4	-15	-9	-1	-6
Mg <sup>2+</sup> 担持 (meq/100g)						
ゼオライトN (実施例1)	4	0	0	3	1	0
ゼオライトN (実施例19)	5	0	0	5	0	0
ゼオライト4A	37	22	7	10	4	-1
クリノプチロライト	2	0	-4	4	1	-6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 担持 (meq/100g)						
ゼオライトN (実施例1)	104	347	444	104	331	475
ゼオライトN (実施例19)	118	406	451	119	326	434
ゼオライト4A	68	172	261	34	112	192
クリノプチロライト	8	76	71	8	54	115

10

20

## 【0195】

## 【表 10】

表10

高濃度アルカリ溶液中でのゼオライトのアンモニウム選択性(実施例30)

	ゼオライトN (実施例1)	ゼオライトN (実施例19)	ゼオライト4A	クリノプチロライト
NH <sub>4</sub> (meq/100g)	128	155	74	5
Ca (meq/100g)	5	10	24	-15
Na (meq/100g)	15	-117	-209	9
K (meq/100g)	-160	-53	98	12
過剰イオン	-12	-5	-13	11
選択率 (%) (NH <sub>4</sub> )	87	94	38	0

30

## 【0196】

【表 1 1】

表11  
Ca<sup>2+</sup>の存在下でのゼオライトの金属イオン選択性(実施例33)

	ゼオライトN (実施例1)	ゼオライトN (実施例19)	ゼオライト4A	クリノプチロライト
銅／カルシウム				
担持Cu (meq/100g)	115	127	145	4
担持Ca (meq/100g)	22	35	290	8
全吸着イオン	137	162	435	12
全放出イオン	-133	-167	-493	-9
過剰イオン	4	-5	-58	3
選択率 (%) (Cu)	84	79	33	32
亜鉛／カルシウム				
担持Zn (meq/100g)	73	82	121	3
担持Ca (meq/100g)	18	22	269	13
全吸着イオン	91	104	390	16
全放出イオン	-107	-142	-457	-30
過剰イオン	-16	-38	-67	-14
選択率 (%) (Zn)	80	79	31	18
カドミウム／カルシウム				
担持Cd (meq/100g)	45	63	81	1
担持Ca (meq/100g)	10	13	385	0
吸着イオン	55	76	466	1
放出イオン	-76	-104	-496	-6
過剰イオン	-21	-28	-30	-5
選択率 (%) (Cd)	81	83	17	100
ニッケル／カルシウム				
担持Ni (meq/100g)	35	62	8	4
担持Ca (meq/100g)	28	35	456	0
吸着イオン	63	97	464	4
放出イオン	-74	-113	-487	-6
過剰イオン	-11	-16	-23	-2
選択率 (%) (Ni)	56	64	2	100
コバルト／カルシウム				
担持Co (meq/100g)	32	54	17	7
担持Ca (meq/100g)	26	40	440	6
吸着イオン	58	90	457	13
放出イオン	-77	-134	-494	-24
過剰イオン	-19	-44	-37	-11
選択率 (%) (Co)	55	57	4	52
鉛／カルシウム				
担持Pb (meq/100g)	48	49	48	12
担持Ca (meq/100g)	100	120	497	83
吸着イオン	148	160	545	95
放出イオン	-92	-114	-499	-12
過剰イオン	56	46	46	83
選択率 (%) (Pb)	33	29	9	12

10

20

30

40

【表 1 2】

表12  
ゼオライトNとゼオライトAの抗菌活性の比較

菌株	4時間曝露		24時間曝露	
	ゼオライトN	ゼオライトA	ゼオライトN	ゼオライトA
大腸菌	100	100	100	100
緑膿菌	100	100	100	100
黄色ブドウ球菌	99.98	100	99.996	100

10

【0 1 9 8】

【表 1 3】

表13  
ゼオライトNのガス吸着挙動

材料	吸着温度 (°C)	アンモニア担持 (g/kg)
Ag-ゼオライトN <sup>1</sup>	80	66.9
Zn-ゼオライトN <sup>2</sup>	80	30.3
Zn-ゼオライトN <sup>3</sup>	120	37.8

表14の注

1. ガス組成: NH<sub>3</sub>1000ppm、CO<sub>2</sub>15%、N<sub>2</sub>10%、H<sub>2</sub>O30%、およびH<sub>2</sub>44.9%
2. ガス組成: NH<sub>3</sub>1000ppm、NO2000ppm、CO<sub>2</sub>9.9%、H<sub>2</sub>O8%、およびN<sub>2</sub>71.4%
3. ガス組成: NH<sub>3</sub>1000ppm、H<sub>2</sub>O10%、およびN<sub>2</sub>89.9%

20

【0 1 9 9】

【表 1 4】

表14  
廃水からのリンおよび他の全イオンの低減

特性	原水側流	処理側流 (5BV)	処理側流 (50BV)
pH	8.0	9.8	8.9
固形懸濁物 (mg/L)	360	72	88
全リン (mg/L)	230	120	190
Fe (mg/L)	4.1	0.6	0.72
Mn (mg/L)	0.16	0.03	0.03
Zn (mg/L)	0.44	0.07	0.07

30

【0 2 0 0】

40

【表 15】

表15  
各種吸着材とゼオライトNの油吸着容量の比較

材料	油吸着容量 (g/100g)
アルミナ	20
ベントナイト	23
ゼオライト4A	35
カオリン	42
アタパルジャイト	86
ゼオライトN (実施例1)	81
ゼオライトN (実施例4)	90
ゼオライトN (実施例7)	103
ゼオライトN (実施例8)	89
ゼオライトN (実施例9)	68
ゼオライトN (実施例10)	128
ゼオライトN (実施例11)	140
ゼオライトN (実施例13)	139
ゼオライトN (実施例20)	125

10

20

【図面の簡単な説明】

【0201】

【図1】同様の反応条件下での方ソーダ石およびカオリン非晶質誘導体と対比したゼオライトNの形成を示す3元図。ゼオライトN相領域を実線で示す。破線と実線の間の領域が、ほぼ非晶質アルミノケイ酸塩が形成される領域である。

【図2】全強度を  $I_{max} = 100$  に正規化した、カリウム形成ゼオライト（実施例7）の典型的X線粉末回折パターンを示す図。全ピークは空間群  $I222$  のゼオライトNの単位格子に対して指数化される。主要反射を図に示す。

【図3】実施例18に記載の非晶質アルミノケイ酸塩のX線粉末回折パターンを示す図。残留（未反応）カオリンの反射を「K」で表す。

30

【図4】開示された本方法で形成されたゼオライトN（ダイヤモンド）および方ソーダ石（正方形）と、従来技術で形成されたゼオライトN（三角形、クリステンセン（Christensen）およびフェルボーグ（Fjelvag）、1997）との  $H_2O/Al_2O_3$  比およびカチオン比の比較を示す図。従来技術でのゼオライトNの形成温度が300であることに留意されたい。

【図5】実施例9に記載の方法で形成されたゼオライトNのX線粉末回折パターンを示す図。少量の石英に関連するピークを「Qtz」で表す。主要反射を図に示す。

【図6】実施例10のゼオライトNのX線粉末回折パターンを示す図。主要反射を図に示す。

【図7】（a）非晶質アルミノケイ酸塩、（b）非晶質アルミノケイ酸塩とゼオライトNの両方を含む中間相、および（c）詳細な説明で記したゼオライトNのX線回折パターンの比較を示す図。

40

【図8】実施例1および実施例2に記載の方法での、カチオン交換容量（CEC）の反応時間に対する依存を示す図。

【図9】ゼオライトN（黒色記号）、ゼオライトA（白色正方形）、およびクリノプチロライト（白色円）の（a）実施例22に記載のカルシウムイオンの存在下、および（b）実施例24に記載のナトリウムイオンの存在下での担持容量の比較を示す図。

【図10】実施例24に記載した、3サイクルにわたり使用したNaOHとNaClの混合物のゼオライトNを再生する能力の比較を示す図。

【図11】実施例24に記載した、1再生サイクルにおけるNaOHと  $Na_2CO_3$  の混

50

合物のゼオライトNを再生する能力の比較を示す図。

【図12】実施例24に記載した、2サイクルにわたり使用した異なるモル濃度の単独NaOHのゼオライトNを再生する能力の比較を示す図。

【図13】実施例25に記載した、高濃度アンモニウム水をゼオライトNおよびゼオライトAの固定床に $4.5 \text{ BV hr}^{-1}$ の流量で流すことによるアンモニウムイオン濃度の低減を示す図。

【図14】実施例25に記載した、高濃度アンモニウム水をゼオライトNおよびゼオライトAの固定床に $2.25 \text{ BV hr}^{-1}$ の流量で流すことによるアンモニウムイオン濃度の低減を示す図。

【図15】実施例26に記載した、2回の担持サイクルおよび1回の再生サイクルにわたって、高濃度アンモニウム水をゼオライトNおよびクリロプチロライトの固定床に $2.9 \text{ BV hr}^{-1}$ の流量で流すことによるアンモニウムイオン濃度の低減を示す図。 10

【図16】実施例27に記載した、嫌気性消化装置の側流からの高濃度アンモニウム水をゼオライトNおよびクリロプチロライトの固定床に $2 \text{ BV hr}^{-1}$ の流量で流すことによるアンモニウムイオン濃度の低減を示す図。

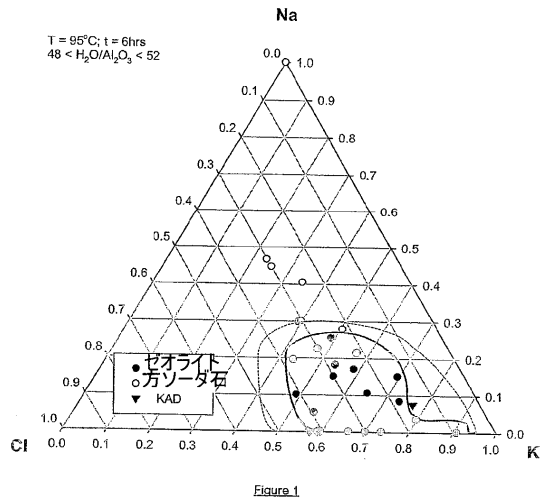
【図17】実施例28に記載した、下水処理プラントからの高濃度アンモニウム水をゼオライトNの固定床に $5 \text{ BV hr}^{-1}$ および $10 \text{ BV hr}^{-1}$ の流量で流すことによるアンモニウムイオン濃度の低減を示す図。

【図18】実施例29に記載した、2回の担持サイクルおよび1回の再生サイクルにわたって、埋立地からの高濃度アンモニウム水をゼオライトNの固定床に $4 \text{ BV hr}^{-1}$ の流量で流すことによるアンモニウムイオン濃度の低減を示す図。 20

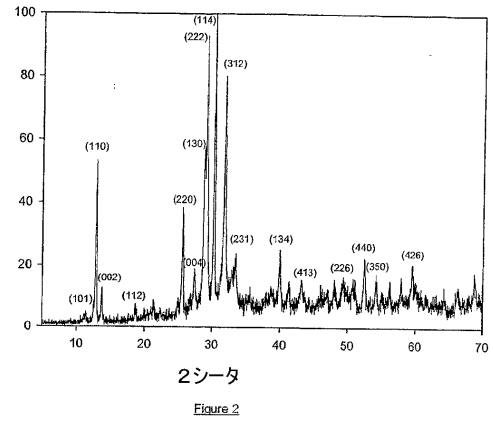
【図19】実施例33に記載した、ゼオライトNとゼオライトAの、カルシウムイオンではなく金属イオンを選択する選択性の比較を示す図。

【図20】実施例34に記載した、ゼオライトNの様々な適用における砂質土壌プロファイルからの窒素浸出の低減を示す図。対照（すなわち、 $0 \text{ T/ha}$ ）では、ゼオライトNを適用しておらず、液体肥料を使用した際の砂質土壌からの窒素浸出率は典型的である。

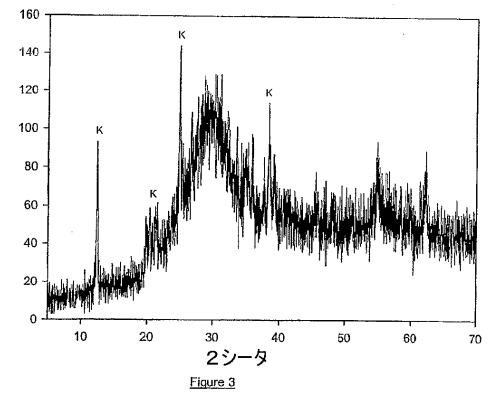
【 図 1 】



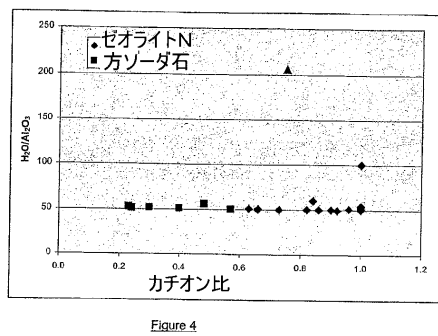
【 図 2 】



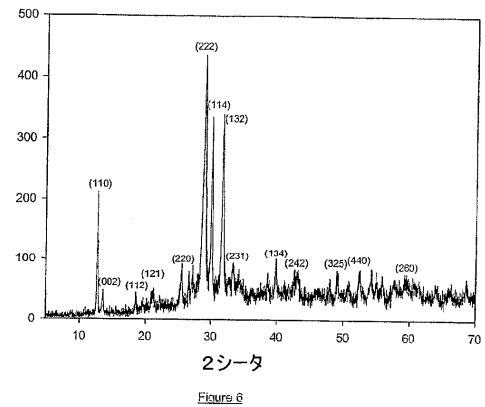
【 図 3 】



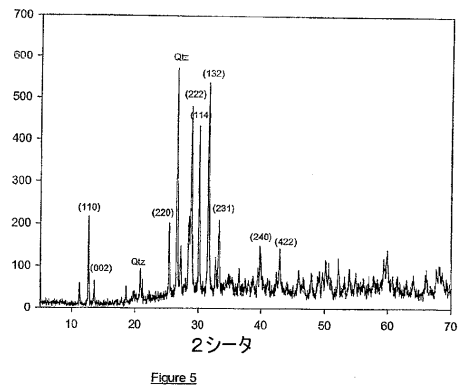
【 図 4 】



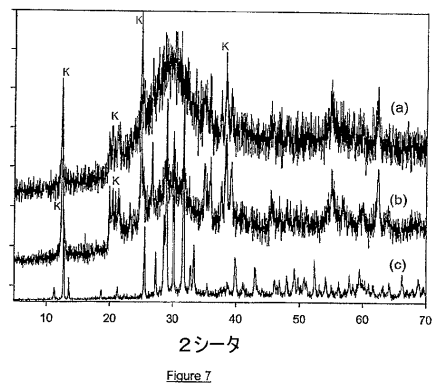
【 図 6 】



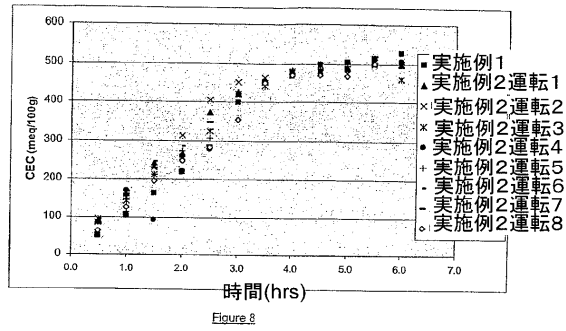
【 図 5 】



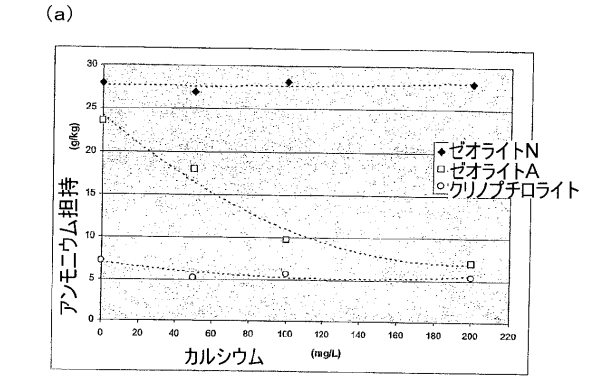
【 図 7 】



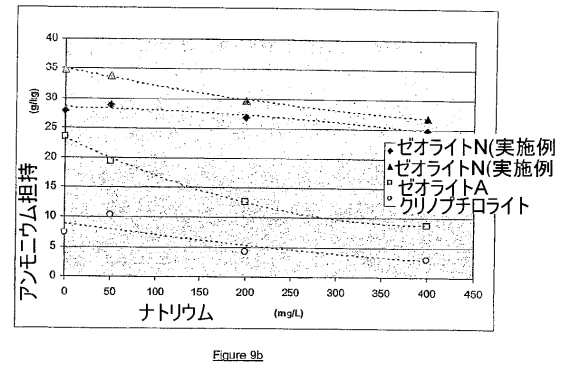
【 図 8 】



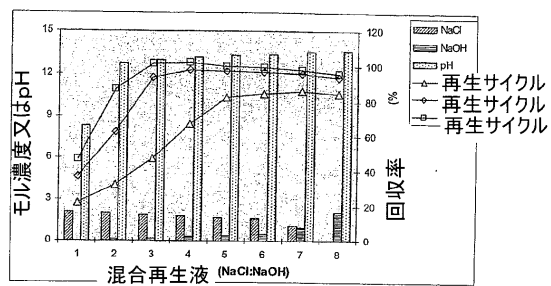
【 図 9 】



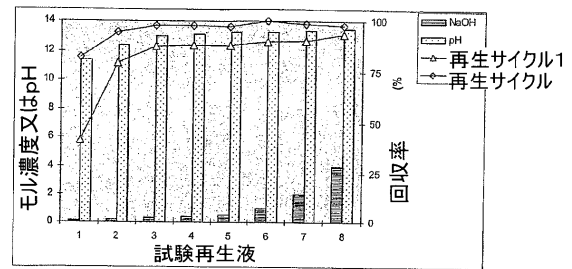
(b)



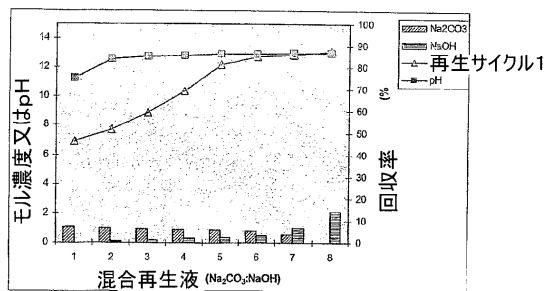
【 図 10 】



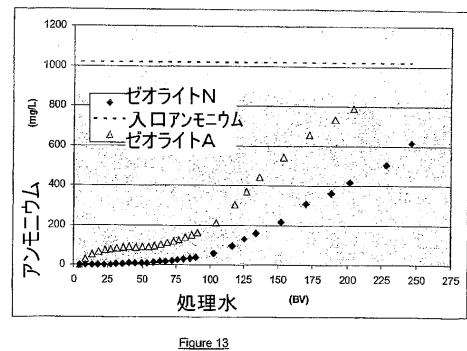
【 図 12 】



【 図 11 】



【 図 13 】



【図 14】

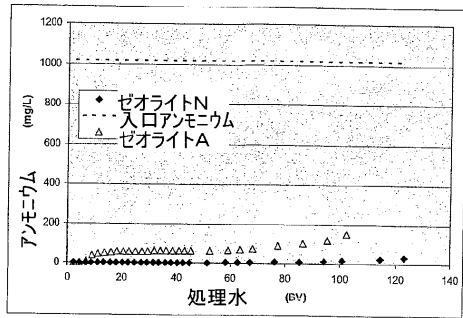


Figure 14

【図 16】

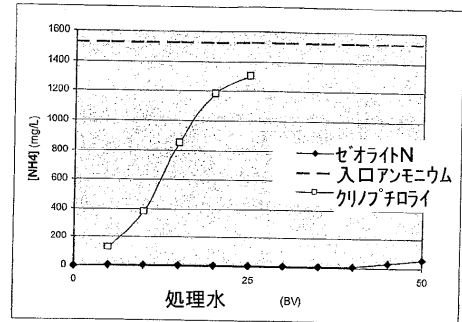


Figure 16

【図 15】

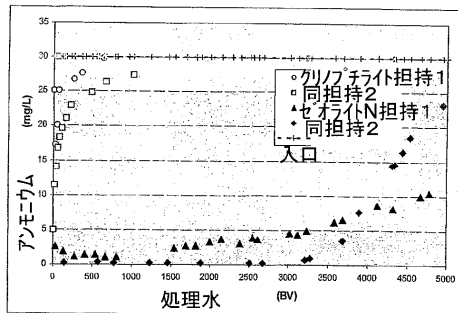


Figure 15

【図 17】

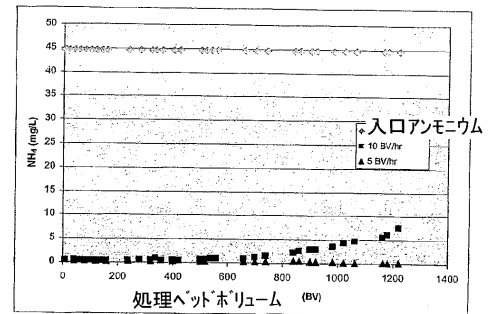


Figure 17

【図 18】

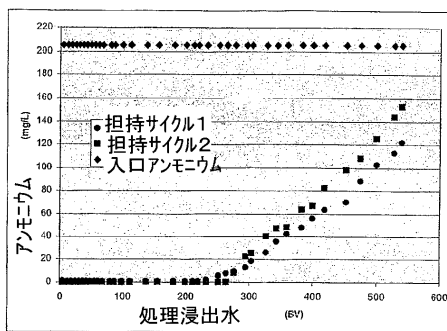


Figure 18

【図 20】

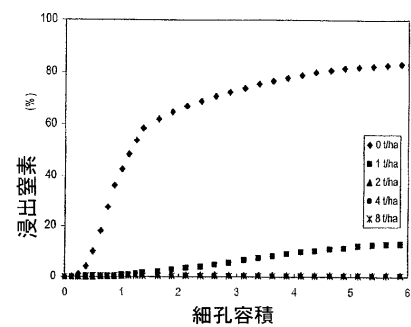


Figure 20

【図 19】

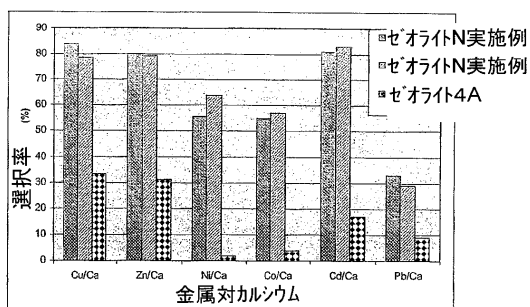


Figure 19

## 【手続補正書】

【提出日】平成17年2月10日(2005.2.10)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 水溶性1価カチオン、ヒドロキシルアニオン溶液、およびアルミノケイ酸塩を組み合わせ、pHが10を超え、 $H_2O/Al_2O_3$ 比が30~220である混合物を得る工程と、

(ii) 得られた混合物を、50 ~ 該混合物の沸点に、1分~100時間かけて加熱して、X線回折または他の適切な特性によって測定されるゼオライトN構造の結晶生成物を形成する工程と、

(iii) 該混合物から該ゼオライトN生成物を固形物として分離する工程とからなる、ゼオライトN構造のアルミノケイ酸塩の製造方法。

【請求項2】

工程(i)における前記水溶性1価カチオンが、アルカリ金属、アンモニウムイオン、またはこれらのイオンの混合物である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記アルカリ金属がカリウムイオンからなる請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記アルカリ金属がカリウムおよびナトリウムイオンの両方からなる、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記1価カチオンがカリウムおよびナトリウムイオンの両方からなる、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

工程(i)の前記得られた混合物がハロゲン化物も含む、請求項1乃至5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記ハロゲン化物が塩素である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記ヒドロキシルイオン溶液のpHが13を超える、請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

工程(ii)で前記得られた混合物を80 ~ 95 に加熱する、請求項1乃至8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

前記アルミノケイ酸塩のSi:Al比が1.0~5.0である、請求項1乃至9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

前記アルミノケイ酸塩のSi:Al比が1.0~3.0である、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記アルミノケイ酸塩が粘土である、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記粘土がカオリン、メタカオリン、モンモリロナイト、またはその混合物である、請求項12に記載の方法。

## 【請求項 14】

工程 ( i i ) で前記加熱を 2 ~ 24 時間かけて行う、請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 15】

工程 ( i ) の前記混合物の  $H_2O / Al_2O_3$  比が 4.5 ~ 6.5 である、請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 16】

工程 ( i ) において、所定量の固形ゼオライト N を前記混合物に加える、請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 17】

工程 ( i i i ) の後で前記混合物に残存する苛性アルカリ溶液を、工程 ( i ) におけるアニオン溶液の少なくとも一部として再利用して、さらなるゼオライト N 生成物を引き続き製造する、請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 18】

カリウムの使用量が、 $K_2O / Al_2O_3$  比が 0.3 ~ 1.5 になるように規定される、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 19】

カリウムの使用量が、 $KCl / Al_2O_3$  比が 0.0 ~ 1.5 になるように規定される、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 20】

塩素の使用量が、 $KCl / Al_2O_3$  比が 0.0 ~ 1.5 になるように規定される、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記アルカリ金属はナトリウムであり、ナトリウムの使用量が、 $Na_2O / Al_2O_3$  のモル比が 0.0 ~ 2.5 になるように規定される、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 22】

前記アルカリ金属はナトリウムであり、ナトリウムの使用量が、 $NaCl / Al_2O_3$  のモル比が 0.0 ~ 2.8 になるように規定される、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 23】

塩素の使用量が、 $NaCl / Al_2O_3$  のモル比が 0.0 ~ 2.8 になるように規定される、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 24】

塩素の使用量が、 $Cl / SiO_2$  のモル比が 0.0 ~ 6.5 になるように規定される、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 25】

ナトリウムおよびカリウムの使用量が、 $K / (K + Na)$  比が 0.5 ~ 1.0 になるように規定される、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 26】

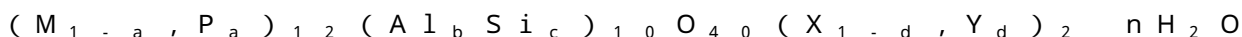
ナトリウムおよびカリウムの使用量が、 $(K + Na - Al) / Si$  比が 2.0 ~ 18.0 になるように規定される、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 27】

請求項 1 乃至 26 のいずれかに記載の方法で製造されるゼオライト N。

## 【請求項 28】

請求項 1 乃至 26 のいずれかに記載の方法で製造される、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

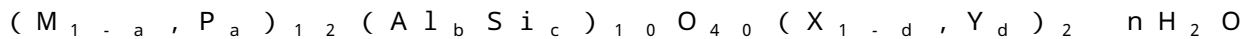
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 29】

BET 表面積が  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えることを特徴とする、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 30】

BET 表面積が  $1 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$  である、請求項 29 に記載のゼオライト N。

【請求項 31】

BET 表面積が  $5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$  である、請求項 30 に記載のゼオライト N。

【請求項 32】

外表面積の内表面積に対する割合が 1 % を超える、請求項 29, 30, 又は 31 に記載のゼオライト N。

【請求項 33】

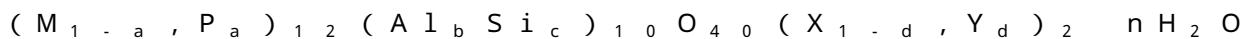
外表面積の内表面積に対する割合が 5 % を超える、請求項 32 に記載のゼオライト N。

【請求項 34】

外表面積の内表面積に対する割合が 10 % を超える、請求項 33 に記載のゼオライト N。

【請求項 35】

領域  $25^\circ < 2\theta < 70^\circ$  の間で最大ピーク高さの 5 % を超える高いバックグラウンド強度を有する X 線回折パターンを有することを特徴とする、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

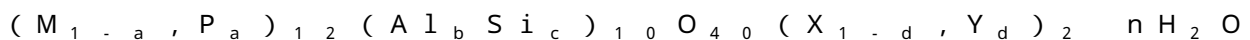
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 36】

溶液中でアンモニウムイオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

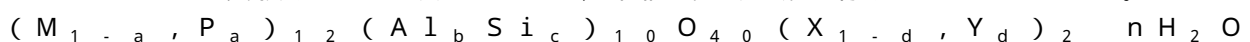
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 37】

溶液中で、アルカリ金属イオンおよび / またはアルカリ土類金属イオンの存在下でアンモニウムイオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

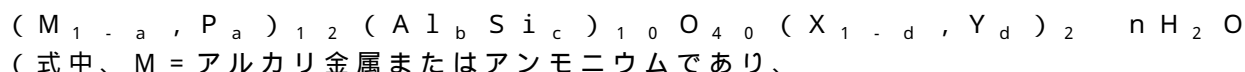
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。) )

【請求項 38】

1 mg / L 未満 ~ 10,000 mg / L 超の濃度を有するアンモニウムイオンに対するカチオン交換容量が 100 g 当たり 100 meq から 100 g 当たり 700 meq までの範囲である、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

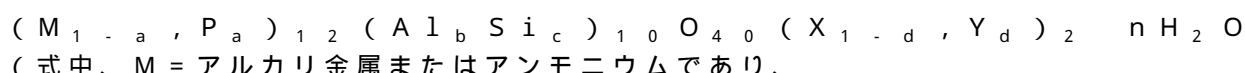
0 ≤ a ≤ 1、1 ≤ c / b ≤ 10、0 ≤ d ≤ 1、1 ≤ n ≤ 10 である。)

【請求項 39】

カチオン交換容量が 100 g 当たり 200 meq を超える、請求項 38 に記載のゼオライト N。

【請求項 40】

溶液中で金属イオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

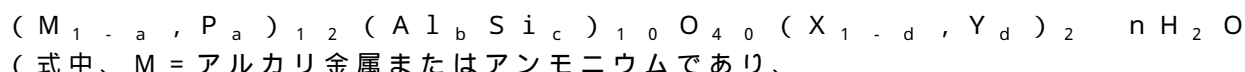
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

0 ≤ a ≤ 1、1 ≤ c / b ≤ 10、0 ≤ d ≤ 1、1 ≤ n ≤ 10 である。)

【請求項 41】

溶液中で、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの存在下で金属イオンを交換するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

0 ≤ a ≤ 1、1 ≤ c / b ≤ 10、0 ≤ d ≤ 1、1 ≤ n ≤ 10 である。)

【請求項 42】

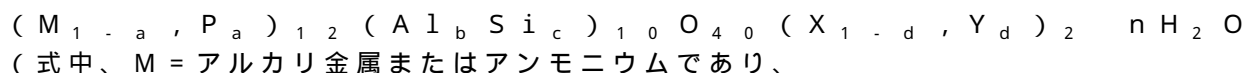
前記金属イオンが銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、カドミウム、銀、および鉛からなる、請求項 40 または 41 に記載のゼオライト N。

【請求項 43】

金属イオンに対するカチオン交換容量が 100 g 当たり 20 meq から 100 g 当たり 400 meq までの範囲である、請求項 40、41 または 42 に記載のゼオライト N。

【請求項 44】

温度範囲が 0 ~ 300 のアンモニアガスを吸収するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

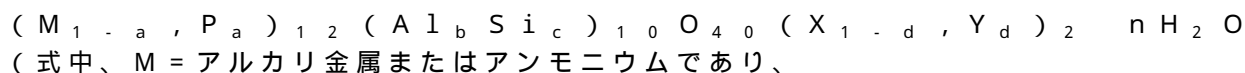
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

0 ≤ a ≤ 1、1 ≤ c / b ≤ 10、0 ≤ d ≤ 1、1 ≤ n ≤ 10 である。)

【請求項 45】

温度範囲が 0 ~ 300 のアンモニアガスを水の存在下で吸収するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または

金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 < a \leq 1$ 、 $1 < c/b \leq 10$ 、 $0 < d \leq 1$ 、 $1 < n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 6】

油を吸収するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 < a \leq 1$ 、 $1 < c/b \leq 10$ 、 $0 < d \leq 1$ 、 $1 < n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 7】

ゼオライト N 100 g 当たり 50 g を超える油を吸収するのに用いられる、請求項 4 6 に記載のゼオライト N。

【請求項 4 8】

廃水からアニオンを除去するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 < a \leq 1$ 、 $1 < c/b \leq 10$ 、 $0 < d \leq 1$ 、 $1 < n \leq 10$ である。) )

【請求項 4 9】

濃度が 0.1 M ~ 2.0 M の範囲であるヒドロキシリオンを含む溶液からアルカリ金属イオンを再交換する能力を有するアンモニウムの形態で用いられる、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 < a \leq 1$ 、 $1 < c/b \leq 10$ 、 $0 < d \leq 1$ 、 $1 < n \leq 10$ である。) )

【請求項 5 0】

ヒドロキシリイオンの濃度が 0.4 M ~ 1.5 M である、請求項 4 9 に記載のゼオライト N。

【請求項 5 1】

ヒドロキシリオンを含む溶液が KOH、NaOH、またはその混合物からなる、請求項 4 9 または 5 0 に記載のゼオライト N。

【請求項 5 2】

ヒドロキシリオンを含む再生溶液を用いた、アンモニウム担持ゼオライトからのアンモニウムイオンの除去率が 50 ~ 100 % の範囲である、下記式の組成を有するゼオライト N。

$(M_{1-a}, P_a)_{1/2} (Al_b Si_c)_{10} O_{40} (X_{1-d}, Y_d)_2 \cdot n H_2 O$

(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

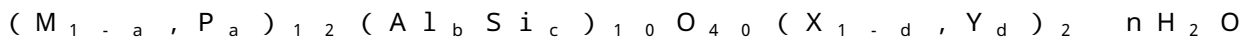
X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 < a \leq 1$ 、 $1 < c/b \leq 10$ 、 $0 < d \leq 1$ 、 $1 < n \leq 10$ である。) )

【請求項 5 3】

ヒドロキシリオンを含む溶液を用いた再生の後、アンモニウムイオンを再交換し、かつ

／またはアンモニウムイオンに対する高い選択性を維持するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライトN。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

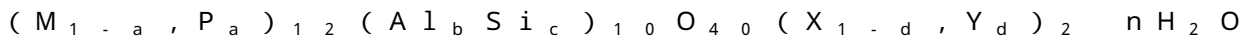
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項54】

グラム陰性菌またはグラム陽性菌を殺菌するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライトN。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

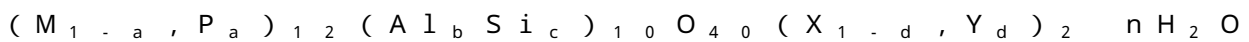
P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項55】

グラム陰性菌またはグラム陽性菌を殺菌するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライトN。



(式中、M = カリウム、ナトリウム、またはアンモニウムであり、

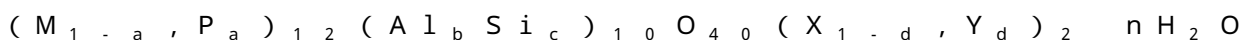
P = 銀または亜鉛であり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項56】

グラム陰性菌またはグラム陽性菌を殺菌するのに用いられる、下記式の組成を有するゼオライトN。



M = カリウムおよびアンモニウムであり、

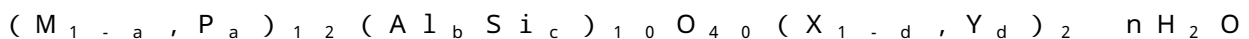
P = 銀および亜鉛であり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項57】

$c/b$  が1を超える、下記式の組成を有するゼオライトN。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウムであり、

P = アルカリ金属またはアンモニウムと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、

X = ハロゲン化物、Y はアニオンであり、

$0 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq c/b \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $1 \leq n \leq 10$ である。)

【請求項58】

$c/b$  の上限値が5である、請求項57に記載のゼオライトN。

【請求項59】

$c/b$  の上限値が3である、請求項57に記載のゼオライトN。

【請求項60】

Y がヒドロキシルまたはハロゲン化物である、請求項28から59のいずれか一項に記載のゼオライトN。

【請求項61】

Y が塩素である、請求項60に記載のゼオライトN。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

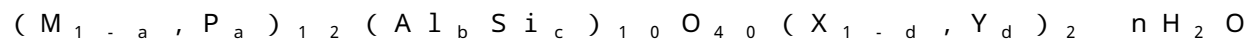
【補正対象項目名】００１５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１５】

開示された本方法によれば、N構造を有する多くの種類のゼオライトを製造することが可能である。一般に、この合成方法で得られるゼオライトNの組成は、下記式で表し得る。



(式中、M = アルカリ金属またはアンモニウム (例えば、K、Na、NH<sub>4</sub>) であり、P = アルカリ金属またはアンモニウムイオンと交換されるアルカリ金属、アンモニウム、または金属カチオンであり、X = Cl または他のハロゲン化物、Y = OH、ハロゲン化物、または他のアニオンであり、0 ≤ a ≤ 1、1 ≤ c/b ≤ 10、0 ≤ d ≤ 1、1 ≤ n ≤ 10 である。) したがって、上式はここで使用される用語の「ゼオライトN構造」と同等である

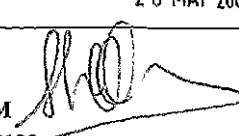
。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2004/000428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. <sup>7</sup> : C01B 39/02, 39/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Derwent Online Abstracts, JAPIO Patent Abstracts of Japan, CAPLUS Chemical Abstracts Online, USPTO full text (internet), esp@cenet (internet) and Google (Internet) searches for "Zeolite N", "N Zeolite", "N-type Zeolite" and similar search terms.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	Barrer, et. al., "The Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part III, Reactions of Analcite and Leucite," JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1953, pp 1466-1475.	1-30 31-64
A X	Barrer, et. al., "The Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VII, Synthetic Potassium Aluminosilicates," JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1956, pp 2882-2891.	1-30 31-64
A X	Barrer et. al., "The Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part XV, Synthesis and Nature of Some Salt-bearing Aluminosilicates," JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1970, pp 2735-2745.	1-30 31-64
A X	Christensen, et. al., "Crystal Structure Determination of Zeolite N from Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data," ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, Vol. 51 (1997), pages 969-973.	1-30 31-64
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 May 2004		Date of mailing of the international search report 20 MAY 2004
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer  GRAEME J. BROXAM Telephone No : (02) 6283 2133

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2004/000428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	Christensen, et. al., "Neutron Powder Diffraction Study of the Dehydration of Zeolite N," ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, Vol. 53 (1999), pages 85-89.	1-30 31-64
1-64	GB 1039345 A (SOCONY MOBIL OIL COMPANY INC) 17 August 1966 See whole document.	A
1-64	US 3306922 A (BARRER et. al.) 28 February 1967 and See whole document.	A
1-64	US 3414602 A (ACARA) 3 December 1968 See whole document.	A
1-64	US 2996358 (MILTON) 15 August 1961 See whole document.	A
1-64	US 4091079 (VAUGHAN) 23 May 1978 See whole document.	A
1-64	US 6218329 B (SINGH et. al.) 17 April 2001	A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/AU2004/000428

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1-30 relate to a specific method of making Zeolite N
  2. Claims 31-64 relate to Zeolite N characterised by its formula and uses thereof, not limited to its method of preparation.
- 
1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.  
**PCT/AU2004/000428**

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
GB	1039345	CH	424740	DE	1467133		
US	3306922	CH	424739	CH	454803	DE	1467187
		DE	1792734	DE	1792735	DE	1792736
		GB	1005949	GB	1005950		
US	3414602						
US	2996358						
US	4091079						
US	6218329	AU	37371/95	AU	37372/95	BR	9509504
		BR	9509505	CA	2201925	CA	2201926
		CN	1161679	CN	1161680	EP	0797541
		EP	0797542	HK	1002761	HK	1002762
		IN	185687	IN	188161	NZ	294538
		NZ	294539	US	6200919	WO	9618576
		WO	9618577	ZA	9509003	ZA	9509004
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

A 0 1 P 3/00

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 マッキノン、イアン

オーストラリア国 4 0 7 0 クイーンズランド州 セント ルシア ユニバーシティー オブ  
クイーンズランド リサーチ ロード ゲアマン ラボラトリーズ レベル 6 内

(72) 発明者 ミラー、グレアム

オーストラリア国 4 0 7 0 クイーンズランド州 セント ルシア ユニバーシティー オブ  
クイーンズランド リサーチ ロード ゲアマン ラボラトリーズ レベル 6 内

(72) 発明者 シュトルツ、ワンダ

オーストラリア国 4 0 7 0 クイーンズランド州 セント ルシア ユニバーシティー オブ  
クイーンズランド リサーチ ロード ゲアマン ラボラトリーズ レベル 6 内

F ターム(参考) 4G066 AA02A AA13A AA20A AA22A AA33A AA62B AA63A AE10B CA05 CA11

CA29 DA08 FA03 FA12 FA15 FA22 FA34 FA36 FA37

4G073 BA04 BA05 CZ26 FB04 FB29 FC22 FC24 FC25 UA06 UB33

4H011 AA02 BB18 DA02