

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-246292

(P2011-246292A)

(43) 公開日 平成23年12月8日(2011.12.8)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 39/46 (2006.01)F I
C O 1 B 39/46テーマコード (参考)
4 G O 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-118304 (P2010-118304) (22) 出願日 平成22年5月24日 (2010.5.24)	(71) 出願人 504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
特許法第30条第1項適用申請有り 平成21年11月26日 ゼオライト学会主催の「第25回ゼオライト研究発表会」において文書をもって発表	(74) 代理人 100110249 弁理士 下田 昭
	(74) 代理人 100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
	(72) 発明者 脇原 徹 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
	(72) 発明者 多々見 純一 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細ゼオライトの製法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ゼオライトを粉砕して粒径が0.5 μm以下の微細なゼオライト結晶を製造しようとする、非晶質化し、結晶性が低下して、ゼオライト本来の性能を発揮できなくなる。非晶質の無い又は非常に少ない微細なゼオライトを製造する方法を提供する。

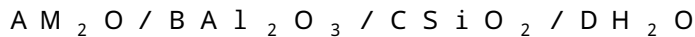
【解決手段】一旦ゼオライトを粉砕して得られる粒径が0.5 μm以下の微細なゼオライトを、特定組成のアルミノシリケート溶液に分散させ、再結晶させることにより、非晶質の無い又は非常に少ない微細なゼオライトを製造する。得られたゼオライト微粒子は、結晶性が向上し、触媒特性、吸着特性、イオン交換特性など、ゼオライト特有の性能に優れる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $x M_2 O \cdot y SiO_2 \cdot Al_2 O_3 \cdot z Me O$ （式中、Mはアルカリ金属、Meはアルカリ土類金属を表し、 $x = 0.01 \sim 1$ 、 $y = 2 \sim 60$ 、 $z = 0.01 \sim 1$ である）で表されるゼオライト（出発物質）を、下記組成



（式中、MはK又はNaを表し、A/Dが $0.00035 \sim 0.02000$ 、B/Dが $0.000003 \sim 0.000250$ 、C/Dが $0.0001 \sim 0.0160$ である。）のアルミノシリケート溶液に分散させ、再結晶化させることから成る平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu m$ の上記組成式で表わされる微細ゼオライトの製法。

10

【請求項 2】

前記ゼオライト（出発物質）が、平均粒径が $0.15 \mu m$ 以上であって上記組成式で表わされるゼオライトを粉砕したものである請求項 1 に記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、微細なゼオライトを製造する方法に関し、より詳細には、非晶質が無い又は非常に少ない微細なゼオライトを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

ゼオライトはイオン交換特性、吸着特性、触媒特性に優れ、民生、工業分野で幅広く用いられている。通常、イオン交換材、吸着材、触媒として用いられるゼオライトの粒径は $0.5 \sim$ 数 μm であるが、対象分子のゼオライト細孔内拡散が各種用途反応の律速となる場合がある。そこで近年、拡散の向上、反応速度向上のため粒径 $100 nm$ 以下のゼオライトナノ粒子合成に関する研究が盛んになされている（例えば、非特許文献 1、得られたゼオライトは初期は $40-80 nm$ 位だが、水熱合成を続けると $200-400 nm$ まで粒成長している。）。

従来のゼオライトナノ粒子合成に関する研究は主にボトムアップ法、すなわち4級アンモニウム塩や特殊な有機物を用い、核発生・結晶成長を制御することにより達成されている。しかし、ゼオライト合成は極めて安価な水酸化ナトリウムなどのアルカリ源、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムなどを原料とするため、少量であっても有機物の使用は最終コストに大きく影響する。よって、合成時に有機物を使用しない新規ナノゼオライト製造プロセスの確立が望まれている。

30

このような微粒のゼオライトを製造する方法として、粒径のより大きなゼオライトを粉砕することが行われているが、粉砕の衝撃によりゼオライトが非晶質化して、細孔内拡散が阻害され各種特性が低下する（特許文献 1）。このようにして粉砕したゼオライト中の非晶質の割合は通常 $30 \sim 80\%$ にも達すると見積もられている。

一方、本発明者らは、ゼオライト表面の非晶質層がアルミノシリケート溶液によって溶解除去されることを確かめている（非特許文献 2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0003】

【特許文献 1】特開 2003 - 146649

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Science vol. 283, 958-960 (1999)

【非特許文献 2】Microporous and Mesoporous Materials 70, 17-13 (2004)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ゼオライトを粉砕して粒径が $0.5 \mu m$ 以下の微細なゼオライト結晶を製造しようとする

50

ると、非晶質化し、結晶性が低下して、ゼオライト本来の性能を発揮できなくなる。本願発明は、非晶質の無い又は非常に少ない微細なゼオライト結晶を製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、ゼオライトの粉碎などにより得られる粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細なゼオライトを、特定組成のアルミノシリケート溶液中に分散させ、再結晶化させることにより、非晶質の無い又は非常に少ない微細なゼオライトを製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、一般式： $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MeO}$ （式中、Mはアルカリ金属、Meはアルカリ土類金属を表し、 $x = 0.01 \sim 1$ 、 $y = 2 \sim 60$ 、 $z = 0.01 \sim 1$ である）で表されるゼオライト（出発物質）を、下記組成

$\text{AM}_2\text{O} / \text{BAI}_2\text{O}_3 / \text{CSiO}_2 / \text{DH}_2\text{O}$
（式中、MはK又はNaを表し、A/Dが $0.00035 \sim 0.02000$ 、B/Dが $0.000003 \sim 0.000250$ 、C/Dが $0.0001 \sim 0.0160$ である。）のアルミノシリケート溶液に分散させ、再結晶化させることから成る平均粒径が $0.01 \sim 0.5\mu\text{m}$ の上記組成式で表わされる微細ゼオライトの製法である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施例1で粉碎されたゼオライトのSEM写真を示す図である。括弧内は粉碎時間を示す。

【図2】実施例1で得られたAS処理後の粉碎ゼオライトのSEM写真を示す図である。各写真の左上の数字は表1のアルミノシリケート溶液の番号を示す。

【図3】実施例1で粉碎されたゼオライト及びAS処理後のゼオライトのX線回折スペクトルを示す図である。

【図4】実施例1で粉碎されたゼオライト及びAS処理後のゼオライトの赤外線吸収スペクトルを示す図である。

【図5】粉碎時間に対するゼオライト微粒子のイオン交換特性を示す図である。

【図6】イオン交換時間に対するゼオライト微粒子のイオン交換特性を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、ゼオライト（出発物質）を、特定組成のアルミノシリケート溶液に分散させ、再結晶化させることから成る微細ゼオライトの製法である。

【0009】

この出発物質であるゼオライトは下記一般式（組成式）

$x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MeO}$ で表される。

式中、Mはアルカリ金属、好ましくはK又はNaを表す。

Meはアルカリ土類金属、好ましくはMg、Caを表す。

xは $0.01 \sim 1$ を表す。

yは $2 \sim 60$ （即ち、 $\text{Si} / \text{Al} = 1 \sim 30$ ）、好ましくは $2 \sim 40$ （即ち、 $\text{Si} / \text{Al} = 1 \sim 20$ ）を表す。

zは $0.01 \sim 1$ を表す。

このゼオライトの構造には、特に限定は無く、例えば、LTA、FAU、CHA、BEA、MFI、GME、OFF、MOR、FER、GIS、MWW、MTW、SOD（国際ゼオライト協会（International zeolite association）で定められている各ゼオライト構造）のいずれでもよい。

【0010】

このゼオライトは、同じ組成式で表わされるゼオライトを粉碎したものであってもよい。通常この粉碎前のゼオライトのサイズ（レーザー回折法で測定した平均粒径）は $0.15 \sim 15\mu\text{m}$ 以上、例えば、 $0.15 \sim 15\mu\text{m}$ 程度である。

この粉碎方法はいかなる方法でもよいが、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、

ジェットミルなどを用いて行なうことができる。このなかでビーズミルは、ゼオライトの非晶質化を最低限に抑えることができる。ビーズミルは、通常50～500 μm のセラミックビーズを用い、解砕・粉砕を行う装置である。粉砕メディアに微小ビーズを用いるため、ボールミルや遊星ボールミルと異なり、処理する粉末がビーズや他の粒子と衝突する頻度が多く、また一回の衝突の際、粒子に与える力が少ないため、表面を非晶質化させることなく効率よく粉砕できる。しかし、ビーズミルを用いたとしてもゼオライトはある程度非晶質化する。

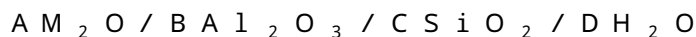
この粉砕の結果、ゼオライトの平均粒径を0.01～0.5 μm 程度にして、本願発明の製法に用いる。

【0011】

なお、このゼオライトの平均粒径は、レーザー回折法又は窒素吸着測定法により測定することができる。両法で得られる平均粒径はほぼ同じであるが、本発明で用いる平均粒径はレーザー回折法で規定する。レーザー回折法は、水やエタノールなどの溶媒に分散させたゼオライトをレーザー回折法により測定する。窒素吸着測定は、窒素吸着測定装置（例えば、Quantachrome社の Autosorb-1）を用いて、ゼオライト細孔内に窒素が入らないゼオライトに適用できる。窒素吸着量から得られるBET表面積からBET粒径（ $=2 \times \pi / \text{密度} / \text{BET表面積}$ ）を計算する。

【0012】

本発明の製法においては、このゼオライトを下記組成のアルミノシリケートに分散させる。



式中、MはK又はNaを表す。

A/D（モル比、以下同じ）は、0.00035～0.02000、

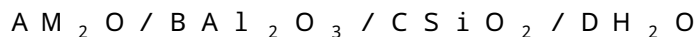
B/Dは、0.000003～0.000250、

C/Dは、0.0001～0.0160である。

【0013】

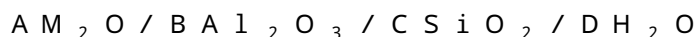
このアルミノシリケート溶液は、下記のようにゼオライトのSi/Al比（モル比）に従ってより適した組成を持つ。

（1）Si/Alが2以下、特に1～2



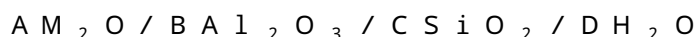
式中、Mは上記と同様であり、A/Dが0.0100～0.0190、B/Dが0.0000330～0.000100、C/Dが0.000330～0.00510である。

（2）Si/Alが2より大きく6以下



式中、Mは上記と同様であり、A/Dが0.00160～0.00500、B/Dが0.0000160～0.0000670、C/Dが0.000500～0.00170である。

（3）Si/Al＝6より大きい、特に6より大きく20以下



式中、Mは上記と同様であり、A/Dが0.000400～0.000870、B/Dが0.0000260～0.0000410、C/Dが0.000500～0.000840である。

なお、このアルミノシリケート溶液は、MOH、 Al_2O_3 及び SiO_2 を上記組成を与える混合比で水に溶かすことにより得られる。水温は通常50～230 程度が好ましい。

【0014】

上記ゼオライトをこのアルミノシリケート溶液に分散させると、非晶質層がこの溶液に溶解し、溶解したゼオライトが、残ったゼオライト結晶上に再結晶するものと考えられる。

このアルミノシリケート溶液処理の条件は以下のとおりである：

温度：50～230、ただし、Si/Al比が1～5のゼオライトは50～150、5以上のものは80～230が好ましい。

処理時間：1～24時間、通常2時間程度である。

容器：特に制限は無いが100以上の場合は密封型オートクレーブを用いることが好ましい。

アルミノシリケート溶液中のゼオライトの量は、100mlのアルミノシリケート溶液に対し、通常0.5～10g程度である。例えば、LTA型ゼオライトの場合1～3g程度が好ましい。

【0015】

10

この処理の結果、得られたゼオライト結晶は非晶質部分が全く無いか又は非常に少なくすることができる。なおこの非晶質部分の消失と再結晶によるゼオライト結晶の増分は、この処理の程度によるのであり、その処理を徹底すれば（例えば、処理を長時間行うなど）非晶質部分をほぼ無くして更に再結晶によりゼオライト結晶を増やすことも出来るが、非晶質部分がある程度低減することができればよいのであれば、この処理を途中で止めれば（例えば、処理を短時間で止めるなど）よい。この処理後の重量変化は、乾燥重量で処理前と比較して±5%以内程度とすることが好ましい。

いずれの場合に於ても、得られるゼオライトは、出発物質であるゼオライトの組成と構造が同じであり、そのサイズもこの処理前のサイズとほぼ同程度である。

【実施例】

20

【0016】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

なお、走査型電子顕微鏡（SEM）は日立社製S5200、X線回折（XRD）はリガク社製RINT2500、赤外吸収（IR）は日本分光社製FT/IR4100、蛍光X線は日本電子社製JSX3202を用いて測定した。

【0017】

実施例 1

本実施例では、ゼオライトの粒径を吸着測定装置（Quantachrome社製 Autosorb-1）を用いた窒素吸着法で測定した。

溶媒エタノール100mlに分散剤（中京油脂株式会社製 セルナE503）1.2gを加え、そこにLTA型ゼオライト（ NaSiAlO_4 、東ソー株式会社製 4A）60gを投入し、スラリーを調整した。一方、φ300μmの ZrO_2 ビーズを用いたビーズミル（アシザワファインテック株式会社製 MiniCer）をエタノールで満たし、回転数3000rpmで回転軸を回転させ、原料スラリー432gを8分かけて投入した。投入後120分粉碎処理したスラリーを回収し、磁性皿で150で3時間乾燥させ、粉末を回収した。

30

原料及び得られた粉碎ゼオライトのSEM写真を図1に示す。原料ゼオライト（粒径3.5μm、図1（1））は、ビーズミル粉碎に伴い、微細化が進行し、120分の粉碎後に、平均粒径が100nm以下まで粉碎されたことが分かる（図1（4））。

また原料及び得られた粉碎ゼオライトのX線回折スペクトルを図3に示す。粉碎時間の進行に伴い、 $2\theta=20\sim35^\circ$ 付近の非晶質バックグラウンドが増加し、その一方でピーク強度が低下している。このことから、粉碎されたゼオライトには非晶質部分が含まれており、粉碎時間の進行に伴ってゼオライト粒子の非晶質化が進行していることがわかる。

40

また原料及び得られた粉碎ゼオライトの赤外線吸収スペクトルを図4に示す。 550cm^{-1} における吸収はLTA型ゼオライト構造（二重四員環）由来の吸収に由来し、非晶質化の進行程度の指標となる。粉碎時間の進行に伴ってゼオライト粒子の非晶質化が進行していることがわかる。X線回折スペクトルのピーク面積比からゼオライト中の非晶質の割合は約65%と見積もられる。

【0018】

次に、NaOH、 SiO_2 （いずれも和光純薬工業製）、 Al_2O_3 （シグマアルドリッチ製）を水に溶解させて、下記組成の9種類のアルミノシリケート溶液を用意した。

50

$405\text{Na}_2\text{O}:\text{xAl}_2\text{O}_3:\text{ySiO}_2:29900\text{H}_2\text{O}$ (式中、 x と y は表1のとおり)

上記で得た粉碎試料を、このアルミノシリケート溶液中で、80 で2時間、スターラーを用いて攪拌処理を行った(以下「AS処理」という。)。試料を含んだ溶液は、遠心分離器を用いて回転数3500rpmで30分間遠心分離させることによって、試料と溶液を分離した。これによって分離した試料(沈殿物)を回収し、イオン交換水に分散させ、同様に遠心分離を行い、これを繰り返すことによって十分に試料を洗浄した。洗浄されたものを300 で4時間乾燥させ、無水状態にした。

【0019】

得られたAS処理後の粉碎ゼオライトのSEM写真を図2に示す。この写真からいずれも粒径が30~300nm程度であることが分かる。

また、得られたNo.6試料の表面積(BET表面積)を窒素吸着測定により測定したところ $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ となり、LTA型ゼオライトの密度が2.0であることから平均粒径は59nmであることが分かった。よって窒素がゼオライト細孔に入らないためBET表面積は外表面由来の値となる。

また、得られたAS処理後のゼオライト微粒子の回収率を表1に示す。回収率はAS処理前後のゼオライトの乾燥重量を比較、計算して求めた。

【表1】

No.	x	y	回収率(%)
1	0	0	87
2	0	23	100
3	0	51	97
4	1	0	91
5	1	23	101
6	1	51	103
7	2	0	91
8	2	23	101
9	2	51	104

この回収率から、アルミノシリケート溶液の $\text{x}/29900$ (組成のB/D)は、0.000003以上、 $\text{y}/29900$ (組成のC/D)は、0.0001以上が好ましいことが分かる。

【0020】

得られたAS処理後のゼオライト微粒子のX線回折スペクトルを図3に示す。AS処理を施したものは、非晶質バックグラウンド($2\theta=20\sim35^\circ$ 付近)が減少し、ピーク強度が上昇している。これは再結晶化が進んだことを示している。

また得られたAS処理後のゼオライト微粒子の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。 550cm^{-1} のピーク強度が、粉碎処理120min後における減少したピーク強度に比べて大幅に強くなっており、非晶質が減少し、再結晶化したことがわかる。

また、X線回折スペクトルのピーク面積比からゼオライト中の非晶質の割合は4%と見積もられ、AS処理により非晶質が減少している。

【0021】

実施例2

イオン交換特性を評価するために、試料細孔中に存在する Na^+ を Ca^{2+} にイオン交換させる実験を行った。試料は原料粉末、ビーズミル粉碎処理粉末(10、60、120分)、ビーズミル120分処理粉末にAS処理(No.6)を施したものとした。

これらの試料1gを、1Mの $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100ml(ゼオライト中の Na^+ に対し約15倍の Ca^{2+})中で20~60分間の攪拌処理を行った。イオン交換後、得られた溶液を、ただちに回転数3500rpmで遠心分離し、試料と溶液を分離させイオン交換を止めた。これによって分離した試料(沈殿物)を回収し、イオン交換水に分散させ、同様に遠心分離を行い、これを繰り返すことによって十分に試料を洗浄した。得られた試料は蛍光X線装置によりCa/Na比を測定した。結果を図5に示す。

また、同様の試料1gを0.0352Mの $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100ml(ゼオライト中の Na^+ に対し半分の Ca^{2+})中で20℃で1、5、30分間攪拌処理を行った。イオン交換後、同様に Ca/Na を測定した。結果を図6に示す。

これらの結果、粉碎が進むにつれイオン交換特性が低下したこと、AS処理を行うことによりイオン交換容量、イオン交換速度ともにAS処理前試料よりも向上したことが分かった。

【0022】

実施例 3

本実施例では、ゼオライトの粒径をレーザー回折式粒度測定装置((株)島津製作所製SALD-3100)を用いたレーザー回折法で測定した。

10

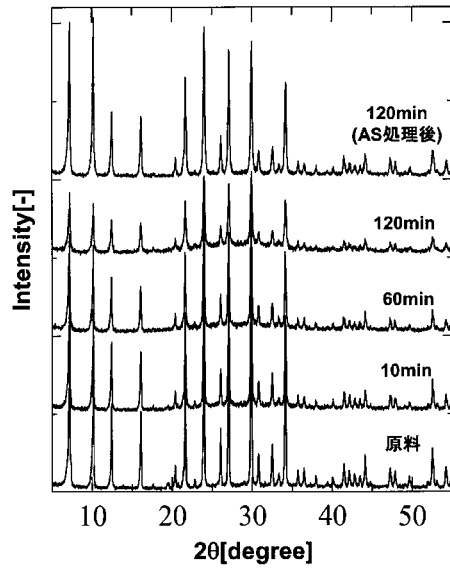
溶媒エタノール100mlに分散剤(中京油脂株式会社製セルナE503)1.2gを加え、MFI型ゼオライト($\text{NaSi}_{12}\text{AlO}_{26}$ 、Cation: NH_4^+ 、840NHA、東ソー株式会社製)60gを投入し、スラリーを調整し、実施例1と同様に粉碎処理を行い、粉末を回収した。

この粉碎試料を、 $150\text{Na}_2\text{O}:4\text{Al}_2\text{O}_3:100\text{SiO}_2:29900\text{H}_2\text{O}$ の比で調製したアルミノシリケート溶液中で、150-230℃、10-24時間、スターラーを用いて攪拌処理を行った。試料を含んだ溶液は、遠心分離器を用いて回転数3500rpmで30分間遠心分離させることによって、試料と溶液を分離した。これによって分離した試料(沈殿物)を回収し、イオン交換水に分散させ、同様に遠心分離を行い、これを繰り返すことによって十分に試料を洗浄した。洗浄されたものを乾燥させ、無水状態にした。粉碎により、平均粒径 $3\mu\text{m}$ であった原料が60-200nmまで粉碎されることが分かった。

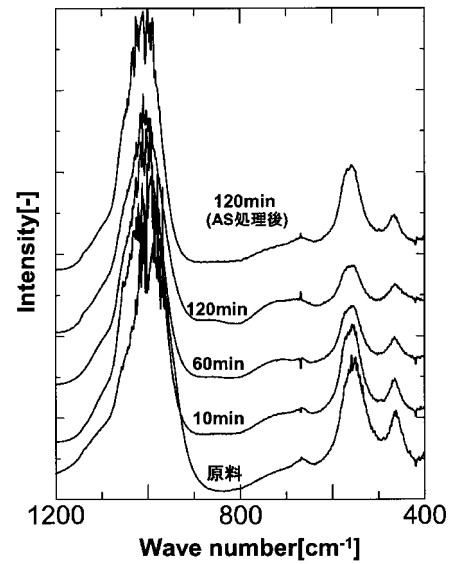
20

AS処理後は Na^+ イオンがゼオライト細孔中に存在しているが、これを H^+ にイオン交換させてから触媒特性評価を行った。触媒特性評価はクメンのベンゼンとプロピレンへのクラッキング反応を、オンラインTCDガスクロマトグラフ((株)島津製作所製GC-6A)を使用して追跡した。10mgの試料を400℃1時間脱水処理した後、250℃で保持した。ここに $1\mu\text{l}$ のクメンを注入した(ヘリウムガス($25\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)流通下)。クメンの転化率はクロマトグラフより得られるベンゼンのピーク面積より計算した。その結果、原料ゼオライトのクメン転化率は25%であったのに対し、60分粉碎した試料は32~42%、60分粉碎してからAS処理を行ったものは49~60%に達した。

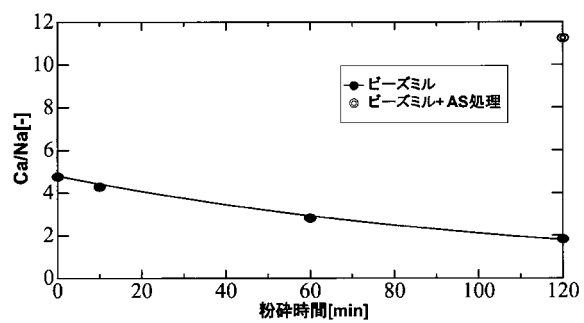
【 図 3 】



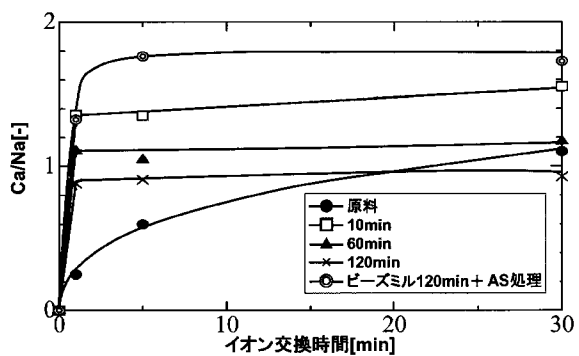
【 図 4 】



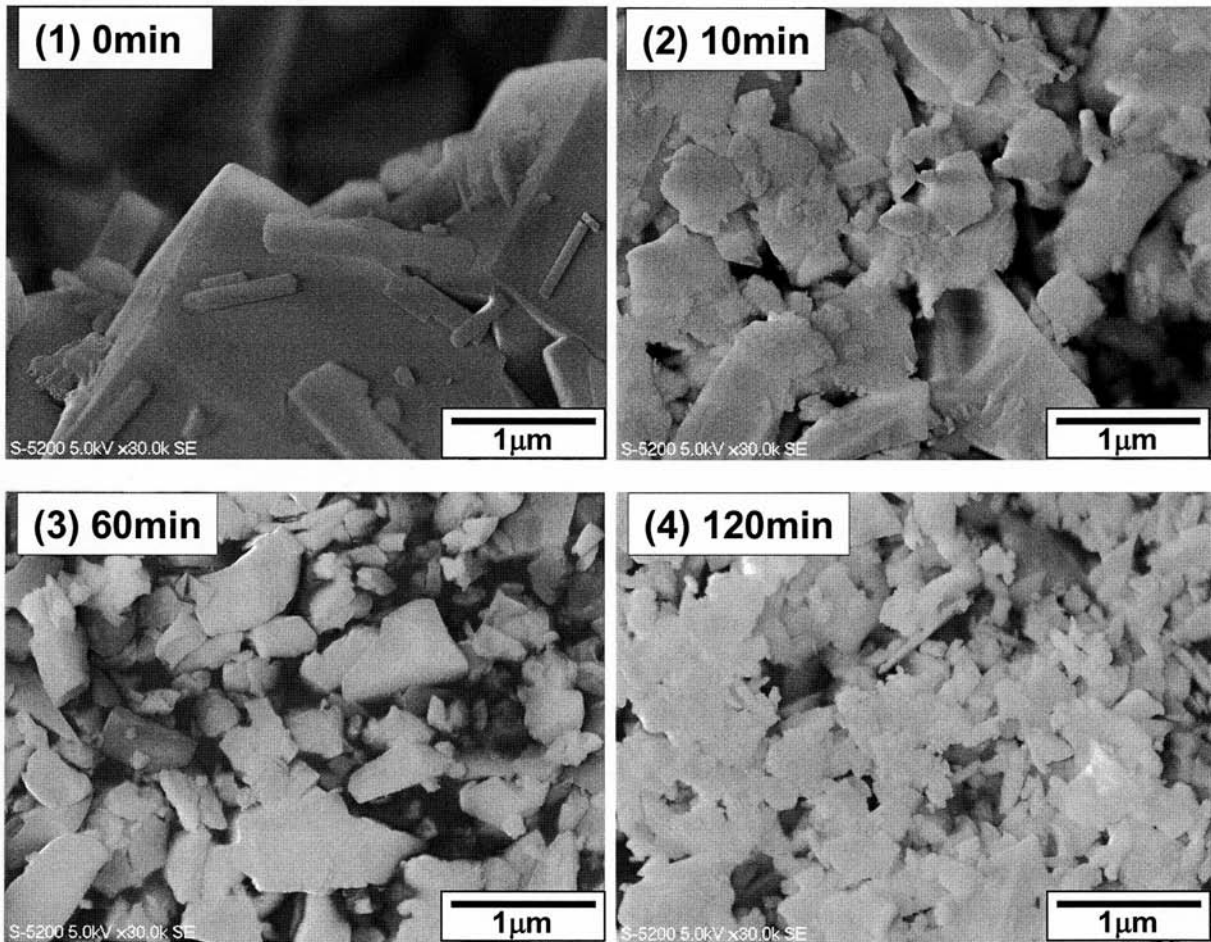
【 図 5 】



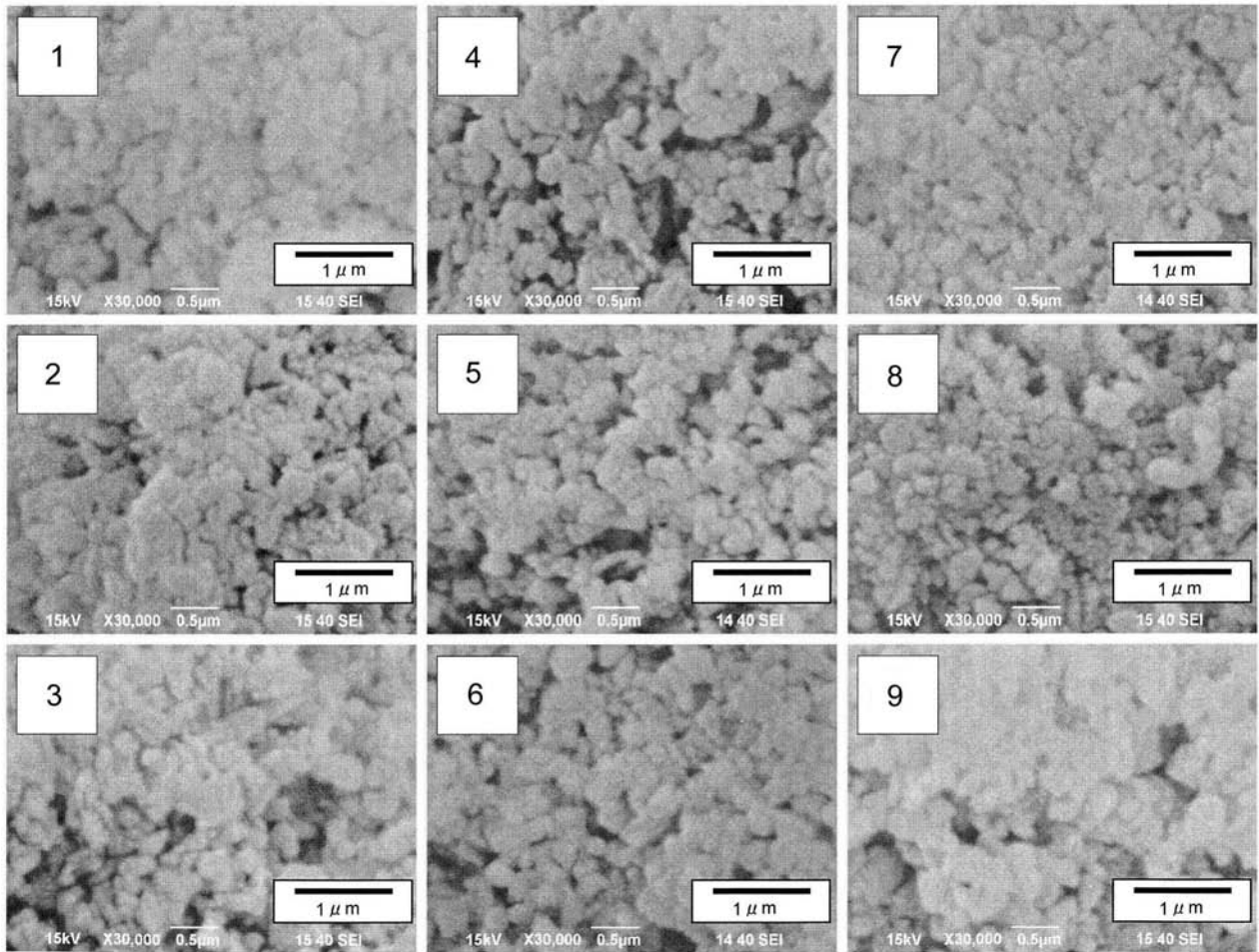
【 図 6 】



【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 市川 竜麻

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

(72)発明者 米屋 勝利

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

F ターム(参考) 4G073 BA01 BA08 BA57 BA63 BD01 BD21 CZ03 CZ07 CZ09 CZ15
CZ16 CZ20 CZ24 CZ25 CZ49 CZ50 CZ58 FB02 FB03 FB04
FB05 FB28 FB30 FC12 FD25 GA03 GA11 GA12 UA01 UA06
UA09