

(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2008-247640

(P2008-247640A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)

(51) Int.Cl.  
C01B 39/02 (2006.01)F1  
C01B 39/02テーマコード(参考)  
4G073

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-88450 (P2007-88450)  
(22) 出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29)(71) 出願人 000003296  
電気化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号  
日本橋三井タワー  
(71) 出願人 591100563  
栃木県  
栃木県宇都宮市埴田1丁目1番20号  
(74) 代理人 100127513  
弁理士 松本 悟  
(72) 発明者 盛岡 実  
新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電  
気化学工業株式会社青海工場内  
(72) 発明者 山岸 隆典  
新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電  
気化学工業株式会社青海工場内  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法

## (57) 【要約】

【課題】 経済的に、効率良く、不純物の生成を抑制しつつ、結晶の大きさが制御されたりチウム含有EDI型ゼオライトを合成する方法を提供する。

【解決手段】 アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させるリチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法において、前記アロフェンの仕込み量を、バッチあたり1kg以上とし、原料の $Li_2O / Al_2O_3$ モル比を1.0~5.0とし、反応温度を30~80、反応時間を3~72時間とし、攪拌しながら反応させ、平均結晶径を1 $\mu m$ 以上(1.3 $\mu m$ 以上とすることが好ましい。)とすることを特徴とする、リチウム含有EDI型ゼオライト( $Li_2O$ 換算で3質量%以上のリチウムを含有すること、 $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量の合計が0.5質量%未満であることが好ましい。)の合成方法である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させるリチウム含有 E D I 型ゼオライトの合成方法において、前記アロフェンの仕込み量を、バッチあたり 1 k g 以上とし、原料の  $L i_2 O / A l_2 O_3$  モル比を 1 . 0 ~ 5 . 0 とし、反応温度を 3 0 ~ 8 0 、反応時間を 3 ~ 7 2 時間とし、攪拌しながら反応させ、平均結晶径を 1  $\mu m$  以上とすることを特徴とする、リチウム含有 E D I 型ゼオライトの合成方法。

## 【請求項 2】

前記平均結晶径を 1 . 3  $\mu m$  以上とすることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム含有 E D I 型ゼオライトの合成方法。

## 【請求項 3】

前記リチウム含有 E D I 型ゼオライトが、 $L i_2 O$  換算で 3 質量% 以上のリチウムを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム含有 E D I 型ゼオライトの合成方法。

## 【請求項 4】

$N a_2 O$  と  $K_2 O$  の含有量の合計が 0 . 5 質量% 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム含有 E D I 型ゼオライトの合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、主に、リチウムを含有する E D I 型ゼオライトの合成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ゼオライトは、アルミノシリケート系の結晶性化合物であり、その種類は多く、その工業的な利用方法も多岐に亘る。例えば、触媒、調湿材、分子ふるい、吸着材、イオン交換体などの利用方法が挙げられ、ゼオライトの組成や結晶構造が異なれば、用途も異なってくる。

## 【0003】

ゼオライトの一種に、E D I 型ゼオライトがある。E D I 型ゼオライトとは、エジントン沸石（エディングトナイト *E d i n g t o n i t e*）と呼ばれる化合物と類似の構造を持つゼオライトを総称するものである。エジントン沸石は、一般に、 $B a_2 A l_4 S i_6 O_{20} \cdot 8 H_2 O$  で示される。本発明のリチウムを含有する E D I 型ゼオライトは、上記エジントン沸石の  $B a$  が  $L i$  に置き換わった化合物に相当する。したがって、一般式  $L i_4 A l_4 S i_6 O_{20} \cdot n H_2 O$  で示される。式中の  $n$  は 6 ~ 1 0 である。

## 【0004】

リチウムを含有する E D I 型ゼオライトの合成方法としては、これまでに、シリカゾルとアルミナゾルとを出発原料とする方法（非特許文献 1）が知られている。また、A 型ゼオライトにリチウムを担持する合成方法も知られている（非特許文献 2）。そして、アロフェンやイモゴライトを原料としてアルカリ溶液で加熱処理してゼオライトを合成する方法も提案されている（特許文献 1）。さらに、アロフェンと水酸化リチウムを原料とする合成も行われている（非特許文献 3）。

## 【0005】

非特許文献 1 の方法では、高価なシリカゾルやアルミナゾルとを出発原料とするため、経済性の観点から実用性の乏しいものであった。また、この方法で得られるリチウムを含有する E D I 型ゼオライトは、非常に微細な結晶である。具体的には、1  $\mu m$  未満の結晶として得られる。このため、比表面積が大きく、嵩高く、用途によっては使い勝手が悪く不都合な場合もあり、リチウムを含有する E D I 型ゼオライトの結晶サイズをもう少し大きく制御できる合成方法も望まれている。

非特許文献 2 の方法は、A 型のゼオライトを得る方法であり、リチウムを含有するものの、E D I 型のゼオライトは得られない。

10

20

30

40

50

特許文献1には、アロフェンやイモゴライトを原料として、アルカリ溶液で熱処理してゼオライトを合成することが記載されているものの、アルカリ性溶液が水酸化ナトリウムや水酸化カリウムであるため、リチウムを含有するゼオライトは得られないものである。さらに、この方法では、加熱処理温度が80以上であるため、純度の高いEDI型ゼオライトが得られないものであった。

非特許文献3には、アロフェンを、原料の $Li_2O/Al_2O_3$ モル比が1.54, 3.08, 4.62となるように、水酸化リチウム水溶液とともにテフロン(登録商標)製の密閉容器に入れよく振り混ぜた後、所定温度(60, 80及び90)で所定時間(8h, 16h, 24h及び48h)、水熱処理を行うことが記載され、各処理温度におけるすべての系でLi-EDIが生成し、60ではLi-EDIのみが生成したこと、処理温度が高くなり、処理時間が長くなるとLi-ABWが生成する傾向が認められたことが記載され、処理温度90、処理時間8hでは、結晶径1 $\mu$ m程度のLi-EDIの立方体が生成したことが示されているが、アロフェンの仕込み量は、1.00gであり、アロフェンの仕込み量を大きくして、純度の高い結晶径の大きいEDI型ゼオライトを効率良く得る方法については記載がなく、また、EDI型ゼオライトのLi含有量についても記載がない。

【0006】

【非特許文献1】T. Matsumoto et al., Journal of the European Ceramic Society, 26, pp. 455 - 458, 2006

【非特許文献2】上原元樹、無機マテリアル学会第113回学術講演会講演要旨集、pp. 18 - 19、2006

【非特許文献3】興野ら、無機マテリアル学会第112回学術講演会講演要旨集、pp. 8 - 9、2006

【特許文献1】特開2000-143234号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、経済的に、効率良く、不純物の生成を抑制しつつ、結晶の大きさが制御されたリチウム含有EDI型ゼオライトを合成する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明は、(1)アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させるリチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法において、前記アロフェンの仕込み量を、バッチあたり1kg以上とし、原料の $Li_2O/Al_2O_3$ モル比を1.0~5.0とし、反応温度を30~80、反応時間を3~72時間とし、攪拌しながら反応させ、平均結晶径を1 $\mu$ m以上とすることを特徴とする、リチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法、(2)前記平均結晶径を1.3 $\mu$ m以上とすることを特徴とする、前記(1)のリチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法、(3)リチウム含有EDI型ゼオライトが、 $Li_2O$ 換算で3質量%以上のリチウムを含有することを特徴とする前記(1)又は(2)のリチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法、(4) $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量の合計が0.5質量%未満であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかのリチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法、である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、経済的に、効率良く、不純物の生成を抑制しつつ、結晶径が制御されたリチウム含有EDI型ゼオライトが得られるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

なお、本発明における%は特に規定しない限り質量基準で示す。

## 【0011】

本発明のアロフェンとは、含水の非晶質アルミノシリケート系化合物である。アロフェンは天然に産出する。

## 【0012】

アロフェンの日本国内の産地としては、栃木県、新潟県、大分県などが知られている。特に鹿沼土として有名である。アロフェンは、一般組成式： $(Al_2O_3)(SiO_2)_{1.3} \cdot 2.5H_2O$ で表され、モース硬度3程度、比重2.78程度の含水非晶質アルミノシリケート鉱物である。類似の鉱物としては、イモゴライトなどが挙げられ、アロフェンと共成することが多い。このため、本発明では、アロフェンとともにイモゴライトが共存していても何ら差し支えない。

10

## 【0013】

アロフェンとイモゴライトは、層状ケイ酸鉱物とは異なる構造、形態、特性を示す。アロフェンの形態は中空球状、イモゴライトの形態は中空管状で、カオリナイトよりもさらにSiの少ない鉱物である。アロフェンのAl/Si原子比は1~2で、土壤中では多くの場合アロフェンのAl/Si原子比はイモゴライトと同じ2に近い値を示す。このようにアロフェン、イモゴライトはAlに富む鉱物であるが、その源である火山ガラスは玄武岩質火山放出物に含まれる有色火山ガラスであってもSiO<sub>2</sub>含量55%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量20%で、安山岩質~流紋岩質火山灰に含まれる無色火山ガラスのSiO<sub>2</sub>含量は74~78%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量は13~15%とSiO<sub>2</sub>含量の方が多くなっている。したがって、火山ガラスからアロフェン、イモゴライトが生成するためには多量のSiとさらに

20

## 【0014】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するEDI型ゼオライトを合成するにあたり、Li<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は1.0~5.0が好ましい。Li<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が1.0未満では、EDI型ゼオライトの生成量が少なくなる場合があり、5.0を超えても更なる効果の向上が期待できないので、経済性の観点から好ましくない。

30

## 【0015】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するEDI型ゼオライトを合成するにあたり、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は、使用するアロフェン原料に依存するため、特に限定するものではないが、通常、1.5~2.0の範囲にある。

## 【0016】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するEDI型ゼオライトを合成するにあたり、系の反応温度は、30~80が好ましく、40~70がより好ましい。反応温度が30未満では、EDI型ゼオライトの生成反応が緩慢なため、長い時間を費やす必要があり、効率の面から好ましくない。逆に、80を超えると、EDI型ゼオライトに混じって、ABW型のゼオライトが副生する傾向にある。

40

## 【0017】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するEDI型ゼオライトを合成するにあたり、反応時間は3~72時間が好ましく、6~48時間がより好ましい。反応時間が3時間未満では、EDI型ゼオライトの生成反応が十分に進行せず、未反応のアロフェンが残存する場合があり、逆に、72時間を超えると、EDI型ゼオライトに混じって、ABW型のゼオライトが副生する傾向にある。

## 【0018】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するEDI

50

型ゼオライトを合成するにあたり、攪拌操作を行いながら反応させることが必要である。攪拌操作を行わないと、E D I型ゼオライトに混じって、A B W型のゼオライトが副生する。特に、工業的に多量のリチウムを含有するE D I型ゼオライトを得るために、アロフェンの仕込み量を1 k g以上にすると、攪拌操作の影響が顕著となることを、数々の実験を通して知見した。

攪拌操作は、特に限定されるものではないが、攪拌機を用いて攪拌してもよいし、振動機を用いて振とうしてもよいし、超音波などにより分散させる方法を採用してもよい。中でも、攪拌機を用いる方法を採用することが、攪拌条件の設定を様々に変化することができることや、操業条件が安定して一定品質のゼオライトを得やすい点で好ましい。なお、攪拌操作は連続して行ってもよいし、ある間隔で一定時間だけ攪拌操作を行ってもよい。30分から3時間おきに攪拌操作を行うだけで十分な効果を得ることができる。つまり、それ以外は静置していてもよい。攪拌の時間も30秒間から3分間で十分な効果を得ることができる。また、本発明では、攪拌機とともに加温窯やウォーターバスもしくはヒーターを併用することが好ましい。加温窯やウォーターバスもしくはヒーターを採用することにより、反応温度を制御することができる。

#### 【0019】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するE D I型ゼオライトを合成するにあたり、得られた合成物を固液分離後、水で洗浄することが好ましい。水の温度は特に限定されるものではないが、30～80の温水を使うと効率的である。

#### 【0020】

洗浄後、乾燥操作を行うが、その温度も特に限定されるものではないが、通常、40～100が好ましく、50～90がより好ましい。乾燥温度が40未満では乾燥効率が悪く、100を超えると、リチウムを含有するE D I型ゼオライトが変質する可能性がある。

#### 【0021】

水酸化リチウムは、水に溶解させて(0.5～5モル/リットル程度)アロフェンと反応させることが好ましい。水酸化リチウムの溶液は、アロフェンの質量1に対して、3～20倍の質量で混ぜることが好ましく、5～15倍の質量比で混合することがより好ましい。水酸化リチウムの溶液が、アロフェンの質量1に対して、前記範囲にないと、効率良くリチウムを含有するE D I型ゼオライトを合成できない場合がある。

#### 【0022】

本発明においては、種々の用途に適合させる場合の使い勝手を良くするために、合成されるリチウム含有E D I型ゼオライトの平均結晶径を1 μ m以上とすることが好ましく、平均結晶径を1.3 μ m以上とすることがより好ましい。アロフェンの仕込み量を、バッチあたり1 k g以上とし、原料のLi<sub>2</sub>O / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を1.0～5.0とし、反応温度を40～70、反応時間を6～48時間とし、攪拌しながら反応させることにより、不純物の生成を抑制しつつ、平均結晶径1.3 μ m以上のリチウム含有E D I型ゼオライトを合成することができる。

#### 【実施例1】

#### 【0023】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有するE D I型ゼオライトを合成した。この際、表1に示すように、Li<sub>2</sub>O / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を変化させた。なお、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は1.73とし、反応温度を60とし、反応時間を24時間とし、攪拌を行いながら反応させた。攪拌は、アロフェンの仕込み量が100 g以下の場合にはマグネチックスターラーを用いて行った。アロフェンの仕込み量が1 k g以上の場合には攪拌機を用いて行った。なお、攪拌操作は1時間毎に1分間行い、それ以外は静置した。得られた合成物を固液分離後、60の温水で洗浄し、70で乾燥した。アロフェンの仕込み量は10 k gとし、水酸化リチウムは水に溶解させて使用した。水酸化リチウムの溶液は100 k gとした。合成物を粉末X線回折法にて同定した

10

20

30

40

50

。結果を表 1 に併記した。

【 0 0 2 4 】

< 使用材料 >

アロフェン：栃木県産のものを水ひ精製したもの、市販品、 $\text{SiO}_2$  含有量 33.6%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量 33.1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量 2.3%、 $\text{CaO}$  含有量 0.4%、 $\text{MgO}$  含有量 0.1%、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量 0.03%、 $\text{K}_2\text{O}$  含有量 0.02%、強熱減量 30.1%。

水酸化リチウム：市販品。

水：水道水

【 0 0 2 5 】

< 測定方法 >

粉末 X 線回折法：合成物の回折ピークの内、回折強度が大きいものを「Strong」、中間のものを「Middle」、小さいものを「Weak」とした。

平均結晶径：粒子の SEM 画像から計測（粒子の長さ）

【 0 0 2 6 】

【表 1】

実験 No.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	$\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	XRD による同定結果			$\text{Li}_2\text{O}$ 含有量 (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ 含有量 (%)	$\text{K}_2\text{O}$ 含有量 (%)	平均結晶径 ( $\mu\text{m}$ )	備考
			Strong	Middle	Weak					
1-1	1.73	1.0	EDI	—	—	3.0	0.02	0.01	2.2	実施例
1-2	1.73	2.0	EDI	—	—	3.3	0.02	0.01	2.0	実施例
1-3	1.73	3.0	EDI	—	—	3.5	0.02	0.01	1.8	実施例
1-4	1.73	4.0	EDI	—	—	3.7	0.02	0.01	1.5	実施例
1-5	1.73	5.0	EDI	—	—	4.0	0.02	0.01	1.3	実施例

EDI…EDI 型ゼオライト

【 0 0 2 7 】

表 1 より、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 1 ~ 5 の範囲では、不純物である ABW 型ゼオライトが生成することなく、効率良く、平均結晶径が 1.3  $\mu\text{m}$  以上、リチウム含有量が  $\text{Li}_2\text{O}$  換算で 3% 以上、 $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の含有量の合計が 0.03% (0.5% 未満) であるリチウム含有 EDI 型ゼオライトが合成されていることが分かる。

【実施例 2】

【 0 0 2 8 】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有する EDI 型ゼオライトを合成した。この際、表 2 に示すように、アロフェンの仕込み量を変化させ攪拌の影響を調べ、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比は 3.0 とし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比は 1.73 としたこと以外は実施例 1 と同様に行った。水酸化リチウムの溶液はアロフェンの質量 1 に対して 10 倍質量とした。結果を表 2 に併記する。

【 0 0 2 9 】

【表 2】

実験 No.	攪拌の有無	アロフェンの仕込み量	XRD による同定結果			Li <sub>2</sub> O 含有量 (%)	収量	平均結晶径 (μm)	備考
			Strong	Middle	Weak				
2-1	有り	1g	EDI	—	—	3.0	1.3g	1.0	比較例
2-2	無し	1g	EDI	—	—	3.0	1.3g	0.9	比較例
2-3	有り	100g	EDI	—	—	3.3	132g	1.1	比較例
2-4	無し	100g	EDI	—	ABW	3.1	128g	1.0	比較例
1-3	有り	1kg	EDI	—	—	3.5	1.3kg	1.8	実施例
2-5	無し	1kg	EDI	ABW	—	2.9	1.2kg	1.6	比較例
2-6	有り	10kg	EDI	—	—	3.7	13kg	2.2	実施例
2-7	無し	10kg	EDI	ABW	—	2.8	12kg	2.1	比較例
2-8	有り	100kg	EDI	—	—	4.0	133kg	2.7	実施例
2-9	無し	100kg	EDI	ABW	—	2.7	124kg	2.5	比較例

EDI…EDI 型ゼオライト、ABW…ABW 型ゼオライト

10

## 【0030】

20

表 2 より、アロフェンの仕込み量が 1 kg より少ない場合には、攪拌の有無にかかわらず、ABW 型ゼオライトはほとんど生成しない（実験 No. 2-1 ~ No. 2-4 参照）のに対して、仕込み量が 1 kg 以上になると、攪拌を行わない場合には、EDI 型ゼオライトと共に ABW 型ゼオライトがかなり生成することが分かる（実験 No. 2-5、No. 2-7、No. 2-9 参照）から、アロフェンの仕込み量が 1 kg 以上では、攪拌操作を行う必要があることが確認された。攪拌操作を行うことにより、効率良く、不純物の生成を抑制しつつ、大量のリチウム含有 EDI 型ゼオライトが合成できる（実験 No. 1-3、No. 2-6、No. 2-8 参照）。また、アロフェンの仕込み量を 1 kg 以上として、攪拌を行うことにより、仕込み量が 1 kg より少ない場合や、攪拌を行わない場合と比較して、平均結晶径の大きい EDI 型ゼオライトが得られることが分かる。

30

さらに、EDI 型ゼオライトの Li<sub>2</sub>O 含有量について、アロフェンの仕込み量が 1 kg より少ない場合には、攪拌の有無にかかわらず、3.0% 以上であるのに対して、仕込み量が 1 kg 以上の場合には、攪拌を行わないと、3.0% 以上にはならないから、リチウム含有量の点からみても、アロフェンの仕込み量が 1 kg 以上では、攪拌操作を行う必要があることが確認された。

## 【実施例 3】

## 【0031】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有する EDI 型ゼオライトを合成した。この際、表 3 に示すように、反応温度を変化させ、Li<sub>2</sub>O / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比は 3.0、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比は 1.73 としたこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に併記する。

40

## 【0032】

【表 3】

実験 No.	反応温度 (°C)	XRD による同定結果			Li <sub>2</sub> O 含有量 (%)	Na <sub>2</sub> O 含有量 (%)	K <sub>2</sub> O 含有量 (%)	平均結晶径 (μm)	備考
		Strong	Middle	Weak					
3-1	20	—	—	EDI	2.0	0.02	0.01	0.8	比較例
3-2	30	—	EDI	—	3.0	0.02	0.01	1.0	実施例
3-3	40	EDI	—	—	3.3	0.02	0.01	1.3	実施例
3-4	50	EDI	—	—	3.4	0.02	0.01	1.6	実施例
1-3	60	EDI	—	—	3.5	0.02	0.01	1.8	実施例
3-5	70	EDI	—	—	3.7	0.02	0.01	2.0	実施例
3-6	80	EDI	—	ABW	3.3	0.02	0.01	2.7	実施例
3-7	90	EDI	ABW	—	2.8	0.02	0.01	3.8	比較例

EDI…EDI 型ゼオライト、ABW…ABW 型ゼオライト

## 【0033】

表 3 から、反応温度が 30 ~ 80 の範囲では、効率良く、不純物の生成を抑制しつつ、平均結晶径が 1 μm 以上、リチウム含有量が Li<sub>2</sub>O 換算で 3 % 以上、Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O の含有量の合計が 0.03 % (0.5 % 未満) であるリチウム含有 EDI 型ゼオライトが合成できることが分かる。また、反応温度を 40 ~ 70 とすることにより、ABW 型ゼオライトを生成せずに、平均結晶径が 1.3 μm 以上の EDI 型ゼオライトが得られることが分かる。

## 【実施例 4】

## 【0034】

アロフェンと水酸化リチウムを原料として水中で反応させてリチウムを含有する EDI 型ゼオライトを合成した。この際、表 4 に示すように、反応温度を 60 とし、反応時間を変化させたこと以外は実施例 3 と同様に行った。結果を表 4 に併記する。

## 【0035】

## 【表 4】

実験 No.	反応時間 (時間)	XRD による同定結果			Li <sub>2</sub> O 含有量 (%)	Na <sub>2</sub> O 含有量 (%)	K <sub>2</sub> O 含有量 (%)	平均結晶径 (μm)	備考
		Strong	Middle	Weak					
4-1	3	—	EDI	—	3.0	0.02	0.01	1.0	実施例
4-2	6	EDI	—	—	3.3	0.02	0.01	1.4	実施例
4-3	12	EDI	—	—	3.4	0.02	0.01	1.6	実施例
1-3	24	EDI	—	—	3.5	0.02	0.01	1.8	実施例
4-4	48	EDI	—	—	3.6	0.02	0.01	2.1	実施例
4-5	72	EDI	—	ABW	3.3	0.02	0.01	2.8	実施例
4-6	96	EDI	ABW	—	2.9	0.02	0.01	4.0	比較例

EDI…EDI 型ゼオライト、ABW…ABW 型ゼオライト

## 【0036】

表 4 から、反応時間が 3 ~ 72 時間の範囲では、効率良く、不純物の生成を抑制しつつ、平均結晶径が 1 μm 以上、リチウム含有量が Li<sub>2</sub>O 換算で 3 % 以上、Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O の含有量の合計が 0.03 % (0.5 % 未満) であるリチウム含有 EDI 型ゼオライトが合成できることが分かる。また、反応時間を 6 ~ 48 時間とすることにより、ABW 型ゼオライトを生成せずに、平均結晶径が 1.4 μm 以上の EDI 型ゼオライトが得られる



ことが分かる。

【実施例 5】

【0037】

従来の技術との比較を行った。非特許文献 1 に記載されている方法でリチウムを含有する EDI 型ゼオライトを合成した。また、非特許文献 2 に記載されている市販の Na を含有する A 型ゼオライトを水酸化リチウム水溶液に浸漬し、イオン交換反応によって、リチウムを導入した A 型ゼオライト（以下、「リチウム含有 LTA 型ゼオライト」という）を調製した。Li<sub>2</sub>O 含有量、Na<sub>2</sub>O 含有量、K<sub>2</sub>O 含有量を比較した。

【0038】

< 使用材料 >

シリカゾル：市販品、日産化学工業社製。

アルミナゾル：市販品、日産化学工業社製。

A 型ゼオライト：市販品、日本化学工業社製。

【0039】

【表 5】

実験 No.	ゼオライトの種類	XRD による同定結果			Li <sub>2</sub> O 含有量 (%)	Na <sub>2</sub> O 含有量 (%)	K <sub>2</sub> O 含有量 (%)	平均結晶径 (μm)	備考
		Strong	Middle	Weak					
5-1	非特許文献 1	Li-EDI	—	—	3.0	0.02	0.01	0.5	比較例
5-2	非特許文献 2	Li-LTA	—	—	1.5	1.5	0.1	2.0	比較例
1-3	本発明	Li-EDI	—	—	3.5	0.02	0.01	1.8	実施例

Li-EDI…リチウム含有 EDI 型ゼオライト

Li-LTA…リチウム含有 LTA 型ゼオライト

【0040】

表 5 から、非特許文献 1 の方法では、平均結晶サイズが 1 μm 未満と非常に細かいものしか合成できなく、非特許文献 2 の方法では、リチウム含有 EDI 型ゼオライトは得られず、リチウム含有 LTA 型ゼオライトであることが分かる。また、非特許文献 1 の方法では、原料が高価なため、不経済である。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明の合成方法により、経済性に富み、効率的に、結晶の大きさが制御されたリチウム含有 EDI 型ゼオライトを提供することが可能となり、例えば、触媒、調湿材、分子ふるい、吸着材、イオン交換体などに利用することができる。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 荒木 昭俊  
新潟県糸魚川市大字青海2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社青海工場内
- (72)発明者 磯 文夫  
栃木県足利市野田町1 3 9 6 - 2
- (72)発明者 吉葉 光雄  
栃木県下都賀郡壬生町大字国谷2 0 4 8 - 3
- (72)発明者 興野 雄亮  
栃木県下都賀郡壬生町通町1 0 - 7
- (72)発明者 星 佳宏  
栃木県宇都宮市茂原3丁目1 1 9 4 - 1 0
- (72)発明者 渡辺雄二郎  
石川県石川郡野々市町押野2丁目2 3 8 番地 サンライフ2 3 8 2 0 1号室
- (72)発明者 小松 優  
石川県金沢市米泉町6 - 4 4 - 3 0 2
- (72)発明者 守吉 祐介  
東京都渋谷区南平台町4 - 8 - 6 0 8
- Fターム(参考) 4G073 BA03 CZ41 FB04 FB29 FC25 FC27 FD02 GA03 UA01 UA06