

明 細 書

発明の名称：

多孔質材料の製造方法、これにより得られる多孔質材料、及び多孔質材料を製造するためのS i 源組成物

技術分野

[0001] 本技術は、多孔質材料の製造方法、これにより得られる多孔質材料、及び多孔質材料を製造するためのS i 源組成物に関する。

背景技術

[0002] 農業や工業では、大量の副産物が発生している。しかし、このような副産物はほとんどが未利用のまま廃棄されている。この副産物を廃棄するために、廃棄のためのエネルギー（例えば焼却）が必要であり、また、廃棄物処理施設、焼却施設や最終処分場なども必要となってくる。副産物の廃棄は、地球環境に負荷をかけるとともに、費用コストが増加する傾向にある。

[0003] 例えば、特許文献1では、植物由来の材料を800℃乃至1400℃にて炭素化した後、酸又はアルカリで処理する、植物由来の材料を原料とした多孔質炭素材料の製造方法により、ケイ素の含有率が10重量%以上である植物由来の材料を原料とし、窒素BET法による比表面積の値が10m²/グラム以上、ケイ素の含有率が1重量%以下、細孔の容積が0.1cm³/グラム以上である多孔質炭素材料を得ることができ、例えば、電池の負極材料、吸着剤、マスク、吸着シートや担持体として使用することができるとの提案がなされている。

また、特許文献2では、ナトリウム、マグネシウム、カリウム及びカルシウムから成る群から選択された少なくとも1種類の成分を含む植物を原料とした多孔質炭素材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-273816号公報

特許文献2：特開2012-179589号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] さらに、農業や工業などから発生する植物由来のS i 源の有効活用を進めていく必要がある。

従って、本技術は、植物由来のS i 源を有効利用できる技術を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、植物由来の原料から得られたS i 源を用いることによって、種々の多孔質材料を製造することができることを見出した。このようにして、植物由来のS i 源を有効利用できる技術を提供することができ、本技術を完成させた。本技術においては、植物由来のS i 源は植物由来の副産物であってもよい。

[0007] 本技術は植物由来のS i 源である第一S i 源組成物と、A l 源とを少なくとも原料として用いる、S i 及びA l を含む多孔質材料の製造方法を提供することができる。

さらに第二S i 源組成物を原料として用いてもよい。

前記第一S i 源組成物が、植物由来の原料を炭化处理後に、S i 源を回収する処理を行い、このときに回収されたS i 源でもよい。

前記S i 源を回収する処理が、NaOH/S i モル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理であってもよい。

前記第一S i 源組成物が、ケイ素の含有量が、10g/L以上のものでもよい。

前記第一S i 源組成物のS i /A l 組成比（質量比）が、1～300でもよい。

前記第二S i 源が、鉱物由来のS i 源及び／又は植物由来のS i 源でもよい。

前記第二S i 源組成物が、植物由来の原料を脱炭処理して得られた処理物

でもよい。

前記第二 S i 源組成物が、植物由来の灰分でもよい。

前記第一 S i 源組成物が、植物由来の原料を炭化処理後に、S i 源を回収する処理を行い、このときに回収された S i 源であり、かつ、前記第二 S i 源組成物が、植物由来の灰分でもよい。

さらに有機構造規定剤を原料として用いてもよい。

植物由来の S i 源である第一 S i 源組成物と、前記 A l 源との混合物の加熱処理を行っても良い。

前記混合物は、さらに第二 S i 源組成物とを含んでもよい。

前記加熱処理が、水熱合成でもよい。

前記加熱処理が、熟成、次いで水熱合成の順でもよい。

前記第一 S i 源組成物が、シリカを含む植物由来の原料からシリカを除去することで回収される水溶液でもよい。

前記多孔質材料が、ゼオライトでもよい。

前記植物が、イネ科植物でもよい。

[0008] また、本技術は、前記多孔質材料の製造方法にて得られた、多孔質材料を提供することができる。

また、本技術は、植物由来の原料を炭化処理後に、S i 源を回収する処理を行い、このときに回収された S i 源を含有する、多孔質材料を製造するための S i 源組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]上段の N a - Z S M - 5 : 実施例 1 の多孔質材料 (M F I 型) の X R D、中段の N a - Z S M - T E O S : 比較例 1 の (M F I 型) の X R D、下段 : 焼成処理後の珪殻の X R D を示す図である。

[図2]上段の N a - Z S M - 5 (●及び○) : 実施例 1 の多孔質材料 (M F I 型) の吸着等温線、下段の N a - Z S M - T E O S (●及び○) : 比較例 1 の M F I 型の吸着等温線を示す図である。

[図3]上段の m o r d e n i t e (モルデナイト) : 実施例 2 の多孔質材料の

XRD、下段：焼成処理後のXRDの図を示す。

[図4]上段：実施例3の多孔質材料（MFI型（Na-ZSM-5））、下段：焼成処理後の各XRDの図を示す。

[図5]実施例1のゼオライト（MFI型）、実施例2のゼオライト（モルデナイト）、実施例3のゼオライト（MFI型）、比較例1のゼオライト（MFI型）のSEM写真の図を示す。

[図6]実施例4のゼオライト（LTA型）のSEM写真の図を示す。

[図7]実施例4のゼオライト（LTA型）、下段：焼成処理後の各XRDの図を示す。

[図8]上段（LTA-4）に実施例6のゼオライト（LTA型）、中段（LTA-3）に実施例5のゼオライト（LTA型）、下段（LTA）に実施例4のゼオライトの各XRDの図を示す。なお、中段の●の印は、ゼオライトSOD由来のピークを示す。

[図9]右側（LTA-4）に実施例6のゼオライト（LTA型）、左側（LTA-3）に実施例5のゼオライト（LTA型）のSEM写真を示す。

[図10]下から順に、Seed-CHAは種結晶として使用したCHA型ゼオライト、CHA-5に実施例11のゼオライト（CHA型）、CHA-6に実施例12のゼオライト（CHA型）、CHA-7に実施例13のゼオライト（CHA型）、CHA-8に実施例14のゼオライト（CHA型）、の各XRDの図を示す。

[図11]左側上にCHA-5に実施例11のゼオライト（CHA型）、右側上にCHA-6に実施例12のゼオライト（CHA型）、左側下にCHA-7に実施例13のゼオライト（CHA型）、右側下にCHA-8に実施例14のゼオライト（CHA型）の各SEM写真を示す。

[図12]上段（Z-3-1.5）に実施例16のゼオライト（FAU型）、下段（Z-3-0.5）に実施例15のゼオライト（LTA型）の各XRDの図を示す。なお上段の*の印は、ゼオライトNaP（GIS型）のピークを示す。

[図13]上段（Z-3-1.5）に実施例16のゼオライト（FAU型）、下段（Z-3-0.5）に実施例15のゼオライト（LTA型）のSEM写真を示す。

[図14]上段（Z-4-1.5）に実施例17のゼオライト（FAU型）、下段（Z-4-0.5）に実施例18のゼオライト（LTA型）の各XRDの図を示す。なお、上段の＊の印は、ゼオライトNaP（GIS型）のピークを示す。上段及び下段の◇の印は、ソーダライト（SOD型）のピークを示す。

[図15]上段（Z-4-1.5）に実施例18のゼオライト（FAU型）、下段（Z-3-0.5）に実施例15のゼオライト（LTA型）のSEM写真を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に説明する実施形態は、本技術の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が狭く解釈されることはない。

以下、本技術を実施するための好適な形態について図面などを参照しながら説明する。なお、図面については、同一又は同等の要素又は部材には同一の符号を付し、重複する説明は適宜省略する。

なお、本明細書において百分率は特に断りのない限り質量による表示である。また、各数値範囲の上限値と下限値は、所望により、任意に組み合わせることができる。

本明細書における説明は以下の順序で行う。

[0011] <1. 本技術の概要>

<2. 本技術の多孔質材料の製造方法>

2-1. 原料

2-1-1. 第一Si源組成物

2-1-1-1. 第一Si源組成物の組成

2-1-1-2. 植物由来のSi源及びその製造方法

2-1-1-3. 第一Si源組成物の製造方法

- 2-1-1-3-1) 植物由来の材料 (原料)
- 2-1-1-3-2) 炭化处理
- 2-1-1-3-3) 炭化处理の前処理 (予備炭化处理)
- 2-1-1-3-4) S i 源除去処理 (S i 源回収処理)
- 2-1-1-3-4-1) アルカリ処理
- 2-1-1-3-4-1 a) アルカリ抽出
- 2-1-1-3-4-2) 酸処理
- 2-1-2. 第一S i 源を含む組成物
- 2-1-3. S i 源処理後の多孔質炭素材料
- 2-1-4. 第二S i 源組成物
- 2-1-4-1. 植物由来の第二S i 源組成物の製造方法
- 2-1-5. A l 源
- 2-1-6. アルカリ金属源
- 2-1-7. 有機構造規定剤 (O S D A)
- 2-1-8. 水の量
- 2-2. 多孔質材料の製造工程
- 2-2-1. 原料のゲル組成
- 2-2-2. 熟成
- 2-2-3. 水熱合成
- 2-2-4. 無機系多孔質材料 (好適にはゼオライト) の回収
- 2-2-5. 無機系多孔質材料 (好適にはゼオライト) の製造例
- 2-2-5-1) L T A型ゼオライトの製造方法
- 2-2-5-2) C H A型ゼオライトの製造方法
- 2-2-5-3) F A U型ゼオライトの製造方法

<3. 本技術の多孔質材料>

<4. 多孔質材料製造用のS i 源組成物>

<5. 本技術の各測定方法>

[0012] <1. 本技術の概要>

野菜、穀類、材木などの植物を、農業、林業、工業など幅広い産業において利用している。この植物を、収穫や加工などを行う際に、大量の副産物が発生しているのが実情である。

植物の活用は、気候変動の具体的な対策の一つとされるので、植物由来の副産物や廃棄物をより有効活用を進めていくことで、地球環境に対して貢献できる。

[0013] そこで、本発明者は、植物由来の副産物や廃棄物を回収物としてより有効活用することについて、広範囲に検討した。

例えば、穀物の効率良い増産は、世界的人口増加の観点からも有益であるが、穀物から全粒（玄米、麦など）を加工する際に、殻や茎が副産物や廃棄物として発生している。大量に発生したこのような副産物や廃棄物は、焼却や埋設などの処分が必要となる。

また、例えば、殻（例えばヤシ殻、クルミ殻、もみ殻）や茎（例えば、竹など）、木材などから、活性炭や高純度の炭素材料などの多孔質炭素材料が加工されている。多孔質炭素材料を加工する際に、高純度の炭素にするための洗浄が行われているが、このとき副産物や廃棄物が発生している。なお、この多孔質炭素材料は、燃料電池（例えばリチウムイオン二次電池など）の電極や負極活性物質、また、吸着剤（例えば、医療用、空気清浄用、水処理用など）などに幅広く利用されている。

[0014] このような実情を考慮し、本発明者は、植物由来の原料から多孔質炭素材料を製造する際に、多孔質炭素材料の前駆体をより高純度化するために回収される廃液の成分に着目した。この回収物にはシリカが含まれているため、本発明者はこのシリカを含む回収物を、植物由来のS i 源として、どのような高機能性材料に転換できるかを検討した。

[0015] そして、本発明者らは、多大な試行錯誤の結果、第一S i 源を含む植物由来の回収物と、A l 源とを少なくとも原料として用いることで、S i 及びA l を含む多孔質材料を製造できることを見出した。さらに、本発明者らは、第一S i 源を含む植物由来の回収物と、第二S i 源と、A l 源とを少なくとも

も原料として用いることで、S i 及びA i を含む多孔質材料を製造できることを見出した。これにより、本技術の目的の一つである植物由来のS i 源を有効利用できる技術を提供することを達成することができた。

[0016] 具体的には、植物由来の原料に基づく多孔質炭素材料の製造工程において、排出されるS i 源を、高機能性材料の一つである、無機系の多孔質材料を価値ある素材に転換することができた。これにより、廃棄されていたS i 源を有効利用できると共に廃棄コストも低減することもできる。ただし、本発明においては、植物由来のS i 源は植物由来の副産物でなくともよく、植物由来の原料から得られたS i 源を用いることができる。

[0017] また、従来、無機系多孔質材料のS i 源の原料として、専ら鉱物（例えば珪石、珪砂など）由来のケイ酸が使用されている。鉱物由来のケイ酸は、鉱物を採掘し、例えば1000℃の高温加熱にて焼成し精製して得ているため、製造エネルギーが高い。

一方で、本技術のS i 源を含む植物由来の回収物は、鉱物由来のケイ酸の焼成温度よりも低い500℃～100℃の加熱にて製造することができる。

このため、本技術であれば、従来の鉱物由来のケイ酸を使用する場合と比較し、製造エネルギーが大幅に低減でき、また、本技術では植物由来のS i 源（例えば副産物など）を再利用できた。このことは、地球温暖化の観点からも有益である。

また、従来は鉱物系S i 源のゼオライトが工業的に生産されていたが、本技術により植物系S i 源だけでもゼオライトを工業的に提供することができる。

なお、本技術における鉱物とは、地質学的作用により形成される、天然に存在する無機質結晶物質をいう。

[0018] 以上のように、本技術は、植物由来のS i 源を、高機能性材料の一つである、無機系の多孔質材料に変換することができる。本技術は、従来の鉱物由来のS i 源を使用する場合の製造エネルギーより低減させて、無機系の多孔質材料を得ることができる。また、植物由来の副産物などを利用した場合に

は、廃棄されていたものを有効利用できると共に廃棄コストも低減すること
もできる。

[0019] 本技術では、無機系の多孔質材料（好適にはケイ酸系多孔質材料）を、多
種多様に製造できる。多孔質材料として、例えば、分子ふるい（例えば、石
油精製）、イオン交換材料（例えば、石油精製、水精製（飲料用、超純水用
など）、重金属吸着（例えば、セシウム、ストロンチウムなど））、触媒、
及び吸着剤（例えば、各種ガス吸着用など）として利用できる。

[0020] 本技術は、このケイ酸系多孔質材料のうちでも、ゼオライト（沸石沸、zeo
lite）を、製造することができる。ゼオライトとは、ミクロ多孔性の結晶性
アルミノケイ酸塩であり、一般的に、 $M^{n+}_{x/n}Al_xSi_yO_{2x+2y} \cdot zH_2O$
で表すことができるといわれている。

ゼオライトは、自然界から採掘などにより天然に存在する鉱物類を得るこ
とができる。しかし、本技術のように人工合成にて製造できる方が多種多様
なゼオライトを得たり、安定品質のゼオライトを得ることができるので有利
である。

[0021] 本技術におけるゼオライトは特に限定されないが、ゼオライトとして、例
えば、A型（LTA）、Y型（FAU）、モルデナイト（MOR）、ベータ
型（BEA）、ZSM-5（MFI）、ゼオライトY又はゼオライトX（F
AU）、SSZ-13（CHA）、GISなど種々の構造が存在することが
知られている。なお、括弧内の表記は国際ゼオライト学会が規定した構造コ
ードである。

本技術によれば、様々な構造及び性質を有するゼオライトを、人工的に合
成することができる。

[0022] <2. 本技術の多孔質材料の製造方法>

本技術は、多孔質材料の製造方法は、植物由来のSi源を含む第一Si源
組成物と、Al源とを少なくとも原料として用いる、Si及びAlを含む多
孔質材料を製造する方法を提供することができる。さらに第二Si源組成物
を原料として用いることが好適である。また、第一Si源組成物及び／又は

第二S i 源組成物は、植物由来のS i 源（例えば、回収物、副産物など）であることが好適である。本技術の多孔質材料の製造方法の代表的な一例を示すが、本技術はこれに限定されない。

[0023] 本技術によれば、植物由来のS i 源を有効利用できる技術を提供することができる。より好適には、植物原料から製品（主産物）を製造する際に発生するS i 源（例えば、回収物、副産物など）を有効利用できる。また、従来は廃棄されていたS i 源（例えば、回収物、副産物など）を有効利用することができる。なお、本技術の効果は、ここに記載された効果に必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

[0024] 2-1. 原料

2-1-1. 第一S i 源組成物

本技術の原料として用いられる第一S i 源組成物は、第一S i 源を含む組成物である。当該第一S i 源組成物は植物由来のS i 源（例えば、回収物、副産物など）であることが好適であり、当該副産物などの中に少なくともS i 源（好適にはシリカ）が含まれている。このため、S i 源を含む植物由来の原料を用いて第一S i 源組成物を製造することが好ましく、この製造の際に植物由来の原料を炭化処理後に、S i 源を回収する処理にて第一S i 源組成物を得ることがより好ましく、当該処理はアルカリ処理であることがより好ましく、当該アルカリ処理は、回収物中のNaOH/S i モル比（理論比）を調整して得られるアルカリ抽出物がさらに好ましい。

本技術において、当該副産物は、植物の原料から、主目的とする産物を製造する工程において、それに伴って発生する他の産物をいう。当該S i 源として、従来であれば廃棄されていたS i 源（例えば、回収物、副産物など）が好適であり、これにより廃棄コストの低減ができ、廃棄されていたS i 源（例えば、回収物、副産物など）を有効利用できる。

[0025] 2-1-1-1. 第一S i 源組成物の組成

本技術の第一S i 源組成物は、後述する植物由来のS i 源（例えば回収物

など）を使用することができる。よって、本技術の第一S i 源組成物の組成（ここで、構成する成分及びその量の割合）と、植物由来のS i 源の組成が同じであることが好適である。本技術において、植物由来のS i 源を、第一S i 源組成物として、そのまま（約100質量%）使用することが、廃棄されるS i 源を有効利用できる観点から、より好適である。

また、必要に応じて、植物由来のS i 源に、任意成分を配合して、第一S i 源組成物としてもよいが、第一S i 源組成物は、少なくとも90質量%以上、よりさらに好適には実質的に植物由来のS i 源であることが、廃棄されるS i 源の有効利用の観点から、好ましい。

[0026] 第一S i 源組成物の形態は、特に限定されないが、液状、半固形状、固形状（例えば、粉末状、粉碎状など）などが挙げられる。廃棄されるS i 源（例えば回収物など）が水溶液の場合には、第一S i 源組成物も水溶液の状態で使用することが、製造エネルギーを抑制できる観点から、好ましい。

[0027] 本技術の製造方法において、植物由来のS i 源を用いることで、種々の多孔質材料（例えばゼオライトMF I 型、LTA型、CHA型、Na p (G I S 型)、FAU型（ゼオライトX、ゼオライトY）、やモルデナイト（MOR型）、ソーダライト（SOD型）など）を得ることができ、このため、植物由来のS i 源が効率よく多孔質材料を製造できることに寄与していると考えられる。さらに、本技術の製造方法では、植物由来のS i 源を用いることで、LTA型ゼオライトの純相、CHA型ゼオライトの単相、ほぼ純粋なゼオライトA（LTA型）とゼオライトX（FAU型）などをより良好に製造することができ、このとき有機構造規定剤（OSDA）フリーでの合成も可能である。また、植物由来のS i 源を有効利用するため、その製造過程にて発生する成分が、本技術の効果を損なわない範囲で、含有していてもよい。

[0028] 第一S i 源組成物中の組成は、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、アルカリ金属（例えば、NaやKなど）を少なくとも含むことが好ましい。

アルカリ金属として、特に限定されないが、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが挙げられ、これらから群から選択される1種又は2種以上を使用

することが好適であり、より好ましくはナトリウムである。

[0029] 第一S i 源組成物中のS i /A l 組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは1以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは25以上、より好ましくは50以上、より好ましくは70以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは150以下、よりさらに好ましくは120以下、より好ましくは100以下である。第一S i 組成物中のS i /A l 組成比（質量比）の好適な数値範囲は、より好ましくは1～300、より好ましくは1～120、さらに好ましくは50～100である。

[0030] 第一S i 源組成物中のS i /A l 組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは1以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは25以上、より好ましくは50以上、より好ましくは70以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは150以下、よりさらに好ましくは120以下、より好ましくは100以下である。第一S i 組成物中のS i /A l 組成比（質量比）の好適な数値範囲は、より好ましくは1～300、より好ましくは1～120、さらに好ましくは50～100である。なお、これらの好適な上限値及び下限値などは、NaOH/S i のモル比（理論比）未調整のアルカリ処理にて得られたS i 源組成物及び酸処理にて得られたS i 源組成物の好適な上限値、好適な下限値であってもよい。このようなS i /A l 組成比（質量／質量）の第一S i 源組成物を原料として用いる場合には、第二S i 源組成物とA l 源とを原料として用いることが望ましく、このような第一S i 源組成物を用いることで、MFI型ゼオライト、モルデナイト（MOR型ゼオライト）などをより良好に製造することができる。

[0031] また、NaOH/S i のモル比（理論比）調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一S i 源組成物の場合には、第一S i 源組成物中のS i /A l 組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な上限値

として、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上、であり、また、その好適な上限値として、好ましくは100以下、より好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは0.01～100、より好ましくは0.05～50、より好ましくは0.1～30である。NaOH/Siのモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一Si源組成物を原料として用いる場合には、第二Si源組成物を用いずに、Al源とを原料として用いることが望ましく、このような第一Si源組成物を用いることで、LTA型ゼオライト、CHA型ゼオライトをより良好に製造することができる。

なお、第一Si源組成物中のSi/Al組成比（質量/質量）の範囲が好適でない場合であっても、第一Si源組成物にAl源を添加して、所望の原料中のゲル組成比のSi/Al組成比（質量/質量）に適宜調整してもよい。

[0032] 第一Si源組成物中のSi/Na組成比（質量/質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下又は1以下などが挙げられ、当該好適な数値範囲は、より好ましくは0.01～3、より好ましくは0.2～2.5である。

[0033] 第一Si源組成物中のSi/Na組成比（質量/質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは1以下、より好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下である。第一Si組成物中のSi/Al組成比（質量比）の好適な数値範囲は、MFI型ゼオライト、モルデナイト（MOR型ゼオライト）の製造の観点から、より好ましくは0.01～1、より好ましくは0.2～0.5である。

。なお、これらの好適な上限値及び下限値などは、 NaOH/Si のモル比（理論比）未調整のアルカリ処理にて得られた Si 源組成物及び酸処理にて得られた Si 源組成物の好適な上限値、好適な下限値であってもよい。このような Si/Na 組成比（質量／質量）の第一 Si 源組成物を原料として用いる場合には、第二 Si 源組成物と Al 源とを原料として用いることが望ましく、このような第一 Si 源組成物を用いることで、 MFI 型ゼオライト、モルデナイト（ MOR 型ゼオライト）などをより良好に製造することができる。

[0034] NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一 Si 源組成物の場合には、第一 Si 源組成物中の Si/Na 組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.3 以上、1.0 以上又は 1.5 以上、2.0 以上が挙げられ、また、その好適な上限値として、好ましくは 3 以下、2.5 以下、1.0 以下又は 0.7 以下が挙げられる。第一 Si 組成物中の Si/Al 組成比（質量比）の好適な数値範囲は、好ましくは 0.3～2.5 である。

[0035] NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一 Si 源組成物を原料として、 CHA 型モルデナイトをより良好に製造する場合、第一 Si 源組成物中の Si/Na 組成比（質量／質量）は、その好適な下限値として、好ましくは 1.0 以上、より好ましくは 1.5 以上、さらに好ましくは 1.8 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.5 以下、さらに好ましくは 2.3 以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは 1.8～2.5 である。

[0036] また、 NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一 Si 源組成物を原料として、 LTA 型モルデナイト、 FAU 型ゼオライトをより良好に製造する場合、第一 Si 源組成物中の Si/Na 組成比（質量／質量）は、その好適な下限値として、好ましくは 0.

1 以上、より好ましくは 0.3 以上、さらに好ましくは 0.5 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは 1.3 以下、より好ましくは 1.0 以下、さらに好ましくは 0.8 以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは 0.3 ~ 1.0 である。

[0037] 第一 Si 源組成物中の Si (ケイ素) の含有量 (g/L) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは 10 g/L 以上、より好ましくは 20 g/L 以上、さらに好ましくは 25 g/L 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは 500 g/L 以下、より好ましくは 450 g/L 以下、さらに好ましくは 400 g/L 以下、好ましくは 300 g/L 以下であり、当該好適な好適な数値範囲は、より好ましくは 10 ~ 500 g/L であり、より好ましくは 20 ~ 300 g/L である

[0038] 第一 Si 源組成物中の Si (ケイ素) の含有量 (g/L) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは 25 g/L 以上、より好ましくは 50 g/L 以上、さらに好ましくは 100 g/L 以上、より好ましくは 150 g/L 以上、より好ましくは 200 g/L 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは 500 g/L 以下、より好ましくは 450 g/L 以下、さらに好ましくは 400 g/L 以下、好ましくは 300 g/L 以下である。第一 Si 組成物中の Si 含有量 (g/L) の好適な数値範囲は、MF I 型ゼオライト、モルデナイト (MOR 型ゼオライト) の製造の観点から、より好ましくは 50 ~ 500 g/L であり、より好ましくは 100 ~ 300 g/L である。なお、これらの好適な上限値及び下限値などは、NaOH/Si のモル比 (理論比) 未調整のアルカリ処理にて得られた Si 源組成物及び酸処理にて得られた Si 源組成物の好適な上限値、好適な下限値であってもよい。このような Si (ケイ素) の含有量 (g/L) の第一 Si 源組成物を原料として用いる場合には、第二 Si 源組成物と Al 源とを原料として用いることが望ましく、このような第一 Si 源組成物を用いることで、MF I 型ゼオライト、モルデナイト (MOR 型ゼオライト) などをより良好に製造することができる。

- [0039] NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一 Si 源組成物の場合には、第一 Si 源組成物中の Si （ケイ素）の含有量（ g/L ）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは $20\text{ g}/\text{L}$ 以上、より好ましくは $23\text{ g}/\text{L}$ 以上、さらに好ましくは $25\text{ g}/\text{L}$ 以上又は $28\text{ g}/\text{L}$ 以上が挙げられ、また、その好適な上限値として、好ましくは $100\text{ g}/\text{L}$ 以下、より好ましくは $50\text{ g}/\text{L}$ 以下、さらに好ましくは $40\text{ g}/\text{L}$ 以下、 $38\text{ g}/\text{L}$ 以下又は $29\text{ g}/\text{L}$ 以下などが挙げられ、当該好適な数値範囲として、好ましくは $20\sim50\text{ g}/\text{L}$ である。
- [0040] NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一 Si 源組成物を原料として、CHA型モルデナイトをより良好に製造する場合、第一 Si 源組成物中の Si （ケイ素）の含有量（ g/L ）は、その好適な下限値として、好ましくは $20\text{ g}/\text{L}$ 以上、より好ましくは $23\text{ g}/\text{L}$ 以上、さらに好ましくは $24\text{ g}/\text{L}$ 以上、より好ましくは $25\text{ g}/\text{L}$ 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは $33\text{ g}/\text{L}$ 以下、より好ましくは $30\text{ g}/\text{L}$ 以下、さらに好ましくは $29\text{ g}/\text{L}$ 以下、より好ましくは $28\text{ g}/\text{L}$ 以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは $23\sim30\text{ g}/\text{L}$ である。
- [0041] また、 NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一 Si 源組成物を原料として、LTA型モルデナイト、FAU型ゼオライトをより良好に製造する場合、第一 Si 源組成物中の Si （ケイ素）の含有量（ g/L ）は、以下のような範囲であってもよく、その好適な下限値として、好ましくは $28\text{ g}/\text{L}$ 以上、より好ましくは $30\text{ g}/\text{L}$ 以上、さらに好ましくは $32\text{ g}/\text{L}$ 以上、より好ましくは $33\text{ g}/\text{L}$ 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは $40\text{ g}/\text{L}$ 以下、より好ましくは $39\text{ g}/\text{L}$ 、さらに $38\text{ g}/\text{L}$ 以下、より好ましくは $37\text{ g}/\text{L}$ 以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは $32\sim38\text{ g}/\text{L}$ ある。

[0042] 第一S i 源組成物中のNa含有量 (g/L) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは5 g/L以上、より好ましくは10 g/L以上又は50 g/L以上が挙げられ、また、その好適な上限値として、好ましくは1000 g/L以下、より好ましくは950 g/L以下、さらに好ましくは900 g/L以下、好ましくは850 g/L以下であり、当該好適な数値範囲は、より好ましくは5～900 g/Lである。

[0043] 第一S i 源組成物中のNa含有量 (g/L) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは100 g/L以上、より好ましくは200 g/L以上、さらに好ましくは300 g/L以上、より好ましくは400 g/L以上、より好ましくは500 g/L以上、より好ましくは600 g/L以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは1000 g/L以下、より好ましくは950 g/L以下、さらに好ましくは900 g/L以下、好ましくは850 g/L以下である。第一S i 組成物中のNa含有量 (g/L) の好適な数値範囲は、MFI型ゼオライト、モルデナイト (MOR型ゼオライト) の製造の観点から、より好ましくは50～900 g/Lであり、より好ましくは100～850 g/Lである。なお、これらの好適な上限値及び下限値などは、NaOH/S i のモル比 (理論比) 未調整のアルカリ処理にて得られたS i 源組成物及び酸処理にて得られたS i 源組成物の好適な上限値、好適な下限値であってもよい。このようなS i /Na組成比 (質量/質量) の第一S i 源組成物を原料として用いる場合には、第二S i 源組成物とAl源とを原料として用いることが望ましく、このような第一S i 源組成物を用いることで、MFI型ゼオライト、モルデナイト (MOR型ゼオライト) などをより良好に製造することができる。

[0044] NaOH/S i のモル比 (理論比) を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた第一S i 源組成物の場合には、第一S i 源組成物中のNa含有量 (g/L) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは5 g/L以上、より好ましくは8 g/L以上、さらに好ましくは10 g/L以上、20 g/L以上、30 g/L以上、40 g/L以上又は50 g/L

L以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは100 g/L以下、より好ましくは80 g/L以下、さらに好ましくは70 g/L以下、より好ましくは60 g/L以下などが挙げられ、当該好適な数値範囲として、より好ましくは10～80 g/Lである。

[0045] NaOH/Siのモル比（理論比）調整によるアルカリ処理にて得られた第一Si源組成物を原料として、CHA型ゼオライトをより良好に製造する場合、第一Si源組成物中のNa含有量（g/L）は、その好適な下限値として、好ましくは5 g/L以上、より好ましくは8 g/L以上、さらに好ましくは9 g/L以上、より好ましくは10 g/L以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは20 g/L以下、より好ましくは18 g/L以下、さらに好ましくは16 g/L以下、より好ましくは15 g/L以下、より好ましくは14 g/L以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは8～15 g/Lである。

[0046] また、NaOH/Siのモル比（理論比）調整によるアルカリ処理にて得られた第一Si源組成物を原料として、LTA型ゼオライト、FAU型ゼオライトをより良好に製造する場合、第一Si源組成物中のNa含有量（g/L）は、その好適な下限値として、好ましくは20 g/L以上、より好ましくは30 g/L以上、さらに好ましくは40 g/L以上、より好ましくは45 g/L以上、より好ましくは50 g/L以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは80 g/L以下、より好ましくは70 g/L以下、さらに65 g/L以下、より好ましくは60 g/L以下であり、当該好適な数値範囲として、より好ましくは30～70 g/Lある。

[0047] 第一Si源組成物中のpHは、アルカリ領域（好適には8～14）であることが好適であり、好ましくは10以上、より好ましくは11以上、さらに好ましくは12以上、より好ましくは13以上である。

なお、第一Si源組成物の各元素の含有量や各組成比、各質量比は、ICP発光分析により測定することができ、g/水1 L（容量）の状態にて測定することが好適である。

[0048] 2-1-1-2. 植物由来のS i 源及びその製造方法

本技術で用いられる植物由来のS i 源（例えば、回収物、副産物、廃棄物など）は、上述した第一S i 源組成物の組成（ここで、構成する成分及びその量の割合）と同じであることが好適である。具体的には、植物由来のS i 源中の、S i /A l 組成比（質量比）、S i /N a 組成比（質量比）、S i 含有量（g / L）、シリカ含有量（g / L）、A l 含有量（g / L）、アルカリ金属（例えばN a）の含有量（g / L）、水の含有量などは、上述した第一S i 源組成物の組成と同じであることが好適である。

[0049] 前記植物由来のS i 源における「植物」は、特に限定されず、後述する多孔質炭素材料の製造に使用できる植物（例えば、陸上植物、藻類など）が挙げられる。このうち、イネ科植物が、有効活用の観点から、好ましく、使用する部位のS i 含有率が、好適には4質量%以上、より好適には5質量%以上である植物が好適である。当該イネ科植物のうち、さらに好適には、稲（米）、麦（例えば、大麦、小麦、ライ麦など）からなる群から選択される1種又は2種以上である。また、使用される植物の部位は、特に限定されないが、外皮及び／又は茎が好ましく、より好ましくは外皮（殻）である。米（稲）においては、籾殻及び／又は藁が、製造エネルギーの観点や有効活用の観点から、好ましい。

[0050] 2-1-1-3. 第一S i 源組成物の製造方法

本技術において、前記第一S i 源組成物は、植物由来の材料を原料とし、当該植物由来の原料を炭化处理し、この炭化处理された物から、S i 源回収処理やS i 源除去処理、洗浄処理などの処理によって、S i 源を回収した回収物（より好適には、副産物や廃棄物など）が好適である。

さらに、植物由来の材料を原料とした多孔質炭素材料（主産物）の製造工程において発生するS i 源（例えば副産物など）であることが、廃棄物の有効利用の観点から、好適である。

[0051] より好適には、本技術における前記第一S i 源組成物は、植物由来の原料を炭化处理後に、S i 源を除去する処理を行い、このときに除去された物で

あることが好適である。

なお、本技術の第一S i 源組成物の製造方法は、これらに特に限定されない。本技術の第一S i 源組成物の製造方法は、例えば、特許文献1（特開2008-273816号公報）、特許文献2（特開2012-179589号公報）などを参照して製造することができる。

[0052] さらに、より具体的な第一S i 源組成物の製造方法の一例を以下に説明するが、本技術はこれに限定されない。

前記植物由来の材料を原料とした多孔質炭素材料（主産物）の製造工程について、説明する。

前記多孔質炭素材料の製造工程は、植物由来の材料を原料とし、当該植物由来の原料を炭化处理することと、炭化处理後にS i 源を回収することやS i 源を除去することを含むことが好適である。これにより、本技術の第一S i 源組成物として用いる植物由来のS i 源を得ることができる。

[0053] 2-1-1-3-1) 植物由来の材料（原料）

植物由来の材料として、特に限定されないが、例えば、米（稲）、麦（例えば、大麦、小麦、ライ麦など）、ヒエ（稗）、アワ（粟）などの穀類、葦などのイネ科植物；ワカメ、コンブなどの海草などが挙げられるが、これらに限定するものではなく、その他、例えば、陸上に植生する維管束植物、シダ植物、コケ植物、藻類、海草なども挙げることができる。このうち、イネ科植物が、有効活用の観点から、好ましく、さらにこのうち好ましくは、米（稲）、及び／又は麦であり、より好ましくは、米（稲）である。

[0054] 原料として使用する部位としては、特に限定されないが、外皮（いわゆる殻）、及び／又は、茎などが、有効活用の観点や製造エネルギーの観点から、好ましい。より具体的には、モミガラ（籾殻）、ワラ（藁）、アシ（葦）、茎ワカメなどが好ましい。これらの材料からなる群から選択される1種又は2種以上を使用することができる。米及び麦の外皮（いわゆる殻）（より好適には籾殻）には、一般的に10～30質量％程度のシリカ（4～15質量％のケイ素）が含まれていることが知られている。

また、植物由来の材料の形状や形態も特に限定はなく、例えば、籾殻やワラそのものでもよいし、あるいは乾燥処理品でもよい。更には、ビールや洋酒などの飲食品加工において、発酵処理、焙煎処理、抽出処理などの種々の処理を施されたものを使用することもできる。より好適には、産業廃棄物の資源化を図るという観点から、脱穀や精麦などの外皮除去処理後の籾殻、ワラ、麦の外皮などを使用することが好ましい。これらの加工後のワラや籾殻は、例えば、農業協同組合や酒類製造会社、食品会社から、大量、且つ、容易に入手することができる。

[0055] また、植物由来の原料中のケイ素含有率は、特に限定されないが、好ましくは4質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは7質量%以上であり、よりさらに好ましくは9質量%以上であり、また、その上限値は、例えば15質量%、14質量%又は13質量%以下であってもよい。また、ケイ素は、アモルファスシリカ成分として植物由来の原料に含まれていることが好ましい。

一般的に、籾殻中のケイ素の含有率は、約9質量%、ワラ中のケイ素の含有率は約7質量%といわれている。また、籾殻やワラに、ケイ素はアモルファスシリカ成分として含まれており、後記実施例に使用した籾殻中のケイ素の含有率は、約9質量%であった。

[0056] 2-1-1-3-2) 炭化处理

前記炭化处理は、特に限定されず、植物由来の材料から、主産物である多孔質炭素材料を得ることが好ましい。炭化处理として、好ましくは、植物由来の材料を400℃～1400℃にて炭化处理することであり、当該炭化处理の温度として、より好適には450℃以上、さらに好適には500℃～800℃である。

本技術において、炭化处理後に、Si源除去（回収）処理（例えば、酸又はアルカリ処理など）を行う前の材料を、『多孔質炭素材料前駆体』又は『炭素質物質』ともいう。

[0057] また、前記植物由来の原料を、後述する炭化处理前に、所望に応じて粉碎

して所望の粒度としてもよいし、分級してもよいし、また植物由来の原料を予め洗浄してもよい。

[0058] ここで、炭化处理とは、一般に、有機物質（例えば、植物由来の材料）を熱処理して炭素質物質に変換することを意味する（例えば、J I S M O 1 0 4 - 1 9 8 4 参照）。

なお、炭化处理のための雰囲気として、酸素を遮断した雰囲気を挙げることができ、具体的には、真空雰囲気下で又は不活性ガス雰囲気下でといった、植物由来の材料を一種の蒸し焼き状態とする雰囲気を挙げることができる。前記雰囲気として、不活性ガスが好適であり、当該不活性ガスとして、特に限定されないが、例えば窒素ガス及び／又はアルゴンガスなどを用いることができ、より好適には窒素ガスである。

[0059] 炭化温度に至るまでの昇温速度として、特に限定されないが、前記雰囲気下、その下限値として、好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、より好ましくは $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、さらに好ましくは $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、より好ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好適である。また、前記雰囲気下、その上限値としては、好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、さらに好ましくは $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であることが好適である。当該好適な昇温速度の範囲として、前記雰囲気下、 $4\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が好ましい。一般的に世界中で行われているような活性炭原料用炭化品の製造の場合のように、本技術において昇温速度を制御しなくても炭化处理の温度を制御できれば、昇温速度の制御は必要ない。

[0060] また、炭化处理時間の上限として、特に限定されないが、好ましくは10時間以下、より好ましくは7時間以下であることが好適である。また、炭化处理時間の下限は、植物由来の材料が確実に炭素化される時間とすることが好適であり、例えば0.5時間以上又は1時間以上などが挙げられる。

[0061] 得られた多孔質炭素材料前駆体や多孔質炭素材料を、所望に応じて粉碎して所望の粒度としてもよいし、分級してもよい。あるいは又、賦活処理後の多孔質炭素材料を、所望に応じて粉碎して所望の粒度としてもよいし、分級してもよい。

[0062] 2-1-1-3-3) 炭化処理の前処理（予備炭化処理）

さらに好適には、使用する植物由来の材料にも依るが、植物由来の材料を炭化処理する前に、前処理を行うことである。例えば、予備的な加熱処理、溶媒による前処理などが挙げられる。

予備的な加熱処理として、炭化処理のための温度よりも低い温度（例えば、400℃～700℃）にて、酸素を遮断した状態で、植物由来の材料に加熱処理（予備炭化処理）を施すことが好ましい。

これによって、炭化処理の過程において生成するであろうタール成分を抽出することが出来る結果、炭化処理の過程において生成するであろうタール成分を減少又は除去することができる。これにより、植物由来のS i 源（例えば、回収物、副産物など）中のタール成分を減少又は除去することができる。

予備炭化処理における「酸素を遮断した状態」は、上述した「炭化処理」の雰囲気下を採用することができ、例えば、窒素ガスやアルゴンガスなどが挙げられる。

なお、不活性ガス雰囲気下で加熱処理を施すことが好ましい材料として、例えば、木酢液（タールや軽質油分）を多く発生する植物を、挙げるができる。

[0063] また、予備炭化処理の前に、使用する植物由来の材料によって適宜変更することができるが、植物由来の材料中に含まれるミネラル成分や水分を予め減少させたための処理、また、炭化処理の過程での異臭の発生を防止するための処理を行うことが好適である。

例えば、植物由来の材料を、アルコール（例えば、メチルアルコールやエチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの炭素数1～3のアルコールなど）による前処理することが、好ましい。このアルコールによる前処理により、ミネラル成分や水分の低減や異臭の発生防止ができる。このアルコールによる前処理として、例えば、浸漬、噴霧などが挙げられるが、浸漬が好ましい。

また、アルコールによる前処理を施すことが好ましい材料として、例えば、ヨウ素や各種ミネラルを多く含む海藻類を挙げることができる。

[0064] 2-1-1-3-4) S i 源除去処理 (S i 源回収処理)

本技術における S i 源除去処理 (S i 源回収処理) として、特に限定されないが、例えば、酸、アルカリ処理などが挙げられる。この S i 源を除去 (回収) する処理によって、炭化処理後の植物由来の原料 (多孔質炭素材料前駆体、炭素質物質、又は多孔質材料) から S i 源を除去 (回収) することができる。これにより、植物由来の S i 源を回収することができ、この回収により S i 源を含む回収物 (植物由来の S i 源) を得ることができる。本技術では、この植物由来の S i 源 (例えば、S i 源を含む回収物、副産物など) を、第一 S i 源を含む組成物として使用することができる。

ここで、S i 源として、ケイ素成分であれば特に限定されないが、例えば、二酸化ケイ素、酸化ケイ素、酸化ケイ素塩などのといったケイ素酸化物 (いわゆるシリカ) を挙げることができる。

[0065] S i 源除去処理 (S i 源回収処理) として、例えば、酸又はアルカリの処理 (好適にはアルカリ処理)、ドライエッチング法、高温焼成処理などが挙げられる。

本技術の S i 源を含む回収物は、この S i 源除去処理 (S i 源回収処理) の過程で生じた、処理後の廃液、洗浄後の廃液などを回収して得ることが好適であり、このうち、多孔質炭素材料前駆体の酸又はアルカリの処理液が好適である。また、本技術の S i 源を含む回収物は、炭化処理後の処理物をさらに高温焼成処理にて得ることもできる。

また、本技術の S i 源を含む回収物は、溶液の pH がアルカリになるように調整することが、本技術の無機系の多孔質材料を得る観点から、好適であり、より好適には pH 8 以上、さらに好適には pH 11 以上、よりさらに好適には 13 以上である。このときアルカリ調整するアルカリは、後述する＜アルカリ処理＞のアルカリを採用することができ、このうち好適には水酸化ナトリウムである。

[0066] S i 源除去（回収）処理として、好適な酸又はアルカリの処理について、以下に説明する。

具体的には、炭化処理後に、酸又はアルカリ処理を行うことにより、多孔質炭素材料前駆体や多孔質炭素材料から、植物由来の材料中のケイ素成分を除去（又は回収）することができる。

また、ドライエッチング法に基づき、炭素化後の植物由来の材料中のケイ素成分を除去してもよい。

また、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸に浸漬することで、炭素化後の植物由来の材料中に含まれるミネラル成分を除去して、このミネラル成分を、S i 源を含む回収物に含めることが可能である。

[0067] より好適なS i 源除去（回収）処理として、多孔質炭素材料前駆体を、酸又はアルカリで処理することが挙げられる。より具体的な処理方法として、例えば、酸又はアルカリの水溶液に多孔質炭素材料前駆体を浸漬する方法や、多孔質炭素材料前駆体と酸又はアルカリとを気相で反応させる方法などを挙げることができる。より好適なS i 源回収処理として、アルカリ処理が好適である。

[0068] 2-1-1-3-4-1) アルカリ処理

アルカリ（塩基）によってS i 源の除去処理（S i 源の回収処理）をする場合、使用するアルカリとして、例えば、水酸化物、酸化物などを挙げることができるが、このうち好ましくは、取り扱いが容易な水酸化物である。さらに、水酸化物として、水酸化アルカリ金属塩、水酸化アルカリ土類金属塩などが挙げられるが、このうち好ましくは、無機系の多孔質材料の原料であるS i 源組成物を得る観点から、水酸化アルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）であり、より好適には水酸化ナトリウムである。

[0069] また、アルカリ処理の温度は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0℃以上、より好ましくは20℃以上、さらに好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であり

、また、その好適な上限値として、好ましくは 300°C 以下、より好ましくは 130°C 以下、さらに好ましくは 120°C 以下、より好ましくは 110°C 以下であり、好適な数値範囲として、好ましくは $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $70\sim 110^{\circ}\text{C}$ である。

また、アルカリ処理の時間は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは3時間以上、より好ましくは6時間以上、さらに好ましくは8時間以上、より好ましくは12時間以上、さらに好ましくは18時間以上であり、また、その好適な上限値は特に限定されず長時間処理してもよいが、作業効率の観点から、好ましくは48時間以下、より好ましくは30時間以下、さらに好ましくは18時間以下、より好ましくは15時間以下である。必要に応じて、耐圧容器内にて $0.5\sim 2$ 時間($100\sim 120^{\circ}\text{C}$)を追加して行うことが好適である。

アルカリ処理において、アルカリ溶液を用いることが、作業効率的観点から好ましく、水溶液の状態がより好ましい。この処理のときのpHは、アルカリ領域であればよいが、好ましくは9以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは11以上、より好ましくは12以上、より好ましくは13以上であることが好適である。

また、アルカリ処理に使用する水溶液中のアルカリ金属の濃度は、特に限定されないが、取り扱いの観点から、好ましくは $5\sim 50$ 質量%である。

[0070] 2-1-1-3-4-1 a) アルカリ抽出

第一Si源組成物として、植物由来の材料を炭化処理後、 NaOH/Si のモル比(理論比)を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られたSi源を含む回収物(以下、「アルカリ抽出物」ともいう)を用いることが、本技術の無機系の多孔質材料(好適には、LTA型、CHA型)の製造の効率向上の観点から、好適である。

[0071] 本発明者らは、アルカリ抽出物中の NaOH/Si のモル比(理論比)を設定し、このモル比に調整して行うアルカリ抽出によって、植物由来の材料の炭化処理後の処理物(以下、「炭化処理物」ともいう)を処理することを

検討した。その結果、このアルカリ抽出物中の NaOH/Si のモル比（理論比）を設定しこのモル比になるように調整して炭化処理物から Si 源組成物をアルカリ抽出することによって、炭化処理物からの Si 源の抽出効率を向上させることができること、このアルカリ抽出物を第一 Si 源組成物として用いることによって、 LTA 型ゼオライト、 CHA 型ゼオライト、 FAU 型ゼオライトなどから選択される１種又は２種以上のゼオライトがより純粋に製造できること、さらに第二 Si 源組成物を原料として用いなくともよいことなどを見出した。また、本発明者らは、このアルカリ抽出を用いれば、炭化処理物を大量に処理することも可能であり、さらに炭化処理物からの Si 源の抽出効率が良好であるため、炭化処理物から得られる多孔質炭素材料の品質もより向上させることができることも見出した。

[0072] このように、アルカリ抽出にて得られた Si 源を含む回収物を、原料である第一 Si 源組成物として用いることで、無機系多孔質材料（好適には、 LTA 型ゼオライト、 CHA 型ゼオライト）をより良好に製造することができる。さらに、このアルカリ抽出にて得られた Si 源を含む回収物は、 LTA 型ゼオライト及び／又は CHA 型ゼオライトをより良好に製造するために用いることができる。このアルカリ抽出にて得られた Si 源を含む回収物を用いることにより、 LTA 型ゼオライトの純相、 CHA 型ゼオライトの単相もより良好に製造することができる。

[0073] また、 NaOH/Si のモル比（理論比）の未調整にて得られた Si 源組成物は、第二 Si 源組成物を用いて原料のゲル組成比を調整することが好ましいが、 NaOH/Si のモル比（理論比）を調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた Si 源組成物は、第二 Si 源組成物を用いて原料のゲル組成比を調整しなくともよいという利点がある。

[0074] アルカリ抽出における、材料、炭化処理、 Si 源回収処理としてのアルカリ処理などについては、上記「２－１－１－３－４－１）アルカリ処理」の説明を適宜採用することができ、以下に、より好適な条件について説明する。

[0075] アルカリ抽出で用いられる炭化処理物を得る際の植物由来の材料として、好ましくはイネ科植物、より好ましくは外皮、茎、さらに好ましくは米及び／又は麦の外皮（いわゆる殻）が好適である。

好適なアルカリ抽出の温度は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下、さらに好ましくは110℃以下、より好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下であり、当該好適な数値範囲として、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。

[0076] 好適なアルカリ抽出の時間は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは2時間以上、さらに好ましくは6時間以上、より好ましくは8時間以上、より好ましくは12時間以上、より好ましくは18時間以上であり、また、その好適な上限値は特に限定されず長時間処理してもよいが、作業効率の観点から、好ましくは60時間以下、より好ましくは48時間以下、さらに好ましくは36時間以下、より好ましくは30時間以下、より好ましくは28時間以下であり、当該好適な数値範囲として、好ましくは2～36時間、より好ましくは6時間～30時間である。なお、必要に応じて、耐圧容器内にて0.5～2時間（100～120℃）を追加して行ってもよい。

[0077] 好適なアルカリ抽出として、より好ましくは50～130℃かつ8～48時間、さらに好ましくは60～110℃かつ18～30時間である。

アルカリ処理に際し、炭化処理物1質量部に対し、アルカリ処理に用いる水は、好ましくは1～10質量部、より好ましくは3～8質量部である。

なお、アルカリ抽出後に、濾過等にて、回収物中から懸濁物や不溶物等を除去するように構成されている濾過装置等にて、濾過等の後処理を行ってもよく、これにより回収中の懸濁物や不溶物等を除去することができるので、その後製造される無機系の多孔質材料の品質向上も可能である。濾過は、公

知の工業的な濾過を用いることができる。

- [0078] 本技術のアルカリ抽出における、 NaOH/Si のモル比（理論比）は、 Si 抽出効率の観点及び所望のゼオライトを製造する観点から、好適な下限値として、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上であり、また、その好適な上限値として、特に限定されないが、例えば4以下、3.5以下又は3以下などが挙げられる。当該 NaOH/Si のモル比（理論比）の好適な数値範囲として0.1～4が好ましく、この範囲内を適宜調整することで、任意のゼオライトに適した第一 Si 源組成物を得ることも可能である。

さらに、本技術のアルカリ抽出は、例えば、 NaOH/Si のモル比（理論比）を調整することで、モル比0.5以上から Si 抽出効率が約80%以上と高くなり、モル比1.0～2.0にて Si 抽出効率が100%にすることができるので、多孔質材料の大量生産性向上の観点からも、好ましい。また、この NaOH/Si のモル比（理論比）を適宜調整して行うアルカリ抽出による処理にて得られた Si 源を含む回収物（好適には抽出液）を用いることで、LTA型ゼオライト、CHA型ゼオライト、FAU型ゼオライトなどを効率良く、品質もより良好な製造することも可能である。

- [0079] さらに、LTA型ゼオライトを製造する場合には、 NaOH/Si のモル比（理論比）を、好ましくは2～4、より好ましくは3～4、さらに好ましくは2.5～3.5に調整することが好適であり、当該第一 Si 源組成物と、 Al 源と、適宜水とを少なくとも原料として用いて、LTA型ゼオライトに好適なゲル組成比の原料にすることがより好適であり、このとき Si/Al 組成比（質量/質量）を1.0～2.0になるように Al 源を添加することがさらに好適である。

- [0080] さらに、FAU型ゼオライトを製造する場合には、 NaOH/Si のモル比（理論比）を、好ましくは2～4、より好ましくは3～4、さらに好ましくは2.5～3.5に調整することが好適であり、当該第一 Si 源組成物と、 Al 源と、適宜水とを少なくとも原料として用いて、FAU型ゼオライト

に好適なゲル組成比の原料にすることがより好適であり、このとき $S i / A l$ 組成比（質量／質量）を $0.1 \sim 1.0$ になるように $A l$ 源を添加することがさらに好適である。

[0081] さらに、 $C H A$ 型ゼオライトを製造する場合には、 $N a O H / S i$ のモル比（理論比）を、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.9$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 0.8$ に調整することが好適であり、当該第一 $S i$ 源組成物と、 $A l$ 源と、アルカリ金属源（好適には $N a$ 及び K ）を少なくとも原料として用いて、 $C H A$ 型ゼオライトに好適なゲル組成比の原料にすることがより好適である。

[0082] 本技術のアルカリ抽出における「 $S i$ 抽出効率」は、〔植物由来の材料灰の $S i$ 測定濃度（ $m o l / L$ ）／植物由来の材料灰の $S i$ 理論濃度（ $m o l / L$ ）〕 $\times 100$ （％）にて求めることができる値であり、例えば、籾殻の場合には、〔籾殻灰の $S i$ 測定濃度（ $m o l / L$ ）／籾殻灰の $S i$ 理論濃度を $1.20 m o l / L$ 〕 $\times 100$ （％）にて求めることができる。

[0083] 一例として、アルカリ抽出における「 $N a O H / S i$ のモル比」の $S i$ の量は、 $T G$ （熱重量分析）による重量残渣（例えば籾殻の重量残渣 42% ） $\times$ 材料灰の $S i$ 含有率（例えば籾殻灰の $S i$ 含有率 90% ）によって算出することができる。

ただし、この重量残渣及び籾殻灰の $S i$ 含有率は、籾殻に特に限定されず、これ以外の植物由来の材料の重量残渣及び材料灰の $S i$ 含有率であってもよく、い。また、 $T G$ による重量残渣及び灰の $S i$ 含有率は、植物由来の材料の 1 ロット中から複数のサンプルを抜き取り求めた平均値であってもよい。

なお、 $S i$ 測定濃度（ $m o l / L$ ）は、 $I C P$ 発光分光分析法（ $I C P - A E S$ ）を用いて測定することができる。 $N a$ 測定濃度（ $m o l / L$ ）は、原子吸光分析法（ $A A s$ ）を用いて測定することができる。

[0084] アルカリ抽出にて得られた、植物由来の $S i$ 源を含む回収物は、水溶液のような液状であることが好適である。

アルカリ抽出物の Si 測定濃度 (mol/L) は、アルカリ抽出におけるアルカリ濃度に主に起因するが、その好適な下限値として、好ましくは 0.6 以上、より好ましくは 0.7 以上、さらに好ましくは 0.8 以上、より好ましくは 0.9 以上であり、また、その好適な上限値として、特に限定されないが、好ましくは 1.3 以下、より好ましくは 1.2 以下、さらに好ましくは 1.1 以下である。

[0085] アルカリ抽出物の Na 測定濃度 (mol/L) は、その好適な下限値として、好ましくは 0.3 以上、より好ましくは 0.4 以上、さらに好ましくは 0.5 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは 2 以下、より好ましくは 1.5 以下である。

アルカリ抽出物を LTA 型ゼオライト及び／又は FAU 型ゼオライトに用いる場合には、アルカリ抽出物の Na 測定濃度 (mol/L) は、その好適な上限値として、好ましくは 0.8 mol/L 以下であり、当該数値範囲として、より好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{ mol/L}$ である。

アルカリ抽出物を CHA 型ゼオライトに用いる場合には、アルカリ抽出物の Na 測定濃度 (mol/L) は、その好適な下限値として、好ましくは 0.7 mol/L 以上、より好ましくは 0.8 mol/L 以上であり、当該数値範囲として、より好ましくは $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ である。

[0086] このアルカリ抽出物において、イネ科植物、好適には籾殻を材料とした場合には、アルカリ抽出物中の Si 測定濃度を $0.9 \sim 1.1 \text{ mol/L}$ の範囲内で容易に抽出し回収でき、アルカリ抽出では、イネ科植物、好適には籾殻を材料とすることが望ましい。さらに、アルカリ抽出に使用する水酸化物の使用量にかかわらず、この Si 測定濃度や抽出効率が同程度であることから、安定的な品質の回収物を提供できる観点から、望ましい。

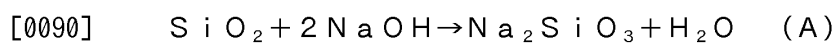
[0087] また、アルカリ抽出に際し、 NaOH/Si のモル比（理論比）は、 CHA 型ゼオライト製造の観点から、好適な下限値として、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.3 以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは 1.0 以下、より好ましくは 0.8 以下であり、好適な数値範囲と

して、より好ましくは0.3～0.8である。炭化処理後、このNaOH/Siのモル比になるようにアルカリ抽出して得られた第一Si源組成物を用いることで、第二Si源組成物を用いなくとも、CHA型ゼオライトを容易に製造することができ、しかもOSDAフリーにて単相のCHA型ゼオライトを製造することができる。また、乾燥後に焼成しなくとも、乾燥にてCHA型ゼオライトを得ることもできる。CHA型ゼオライトの大量生産も可能である。よって、本技術によって、CHA型ゼオライトを製造するための又はCHA型ゼオライト製造のために用いる第一Si源組成物を提供することができ、また、第一Si源組成物含有のCHA型ゼオライト製造用組成物、第一Si源組成物を用いるCHA型ゼオライト製造方法を提供することもできる。

[0088] また、アルカリ抽出に際し、NaOH/Siのモル比（理論比）は、LTA型ゼオライト及び／又はFAU型ゼオライトの製造の観点から、好適な下限値として、好ましくは1.0以上、より好ましくは2.0以上、さらに好ましくは2.5以上、より好ましくは3.0以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下であり、好適な数値範囲として、より好ましくは2.5～3.5である。炭化処理後、このNaOH/Siのモル比（理論比）になるようにアルカリ抽出にて得られた第一Si源組成物を用いることで、第二Si源組成物を用いなくとも、LTA型ゼオライトを容易に製造することができ、しかも単相のLTA型ゼオライトを製造することができる。また、乾燥後に焼成しなくとも、乾燥にてLTA型ゼオライトを得ることもできる。LTA型ゼオライトの大量生産も可能である。よって、本技術によって、LTA型ゼオライトを製造するための又はLTA型ゼオライト製造のために用いる第一Si源組成物を提供することができ、また、第一Si源組成物含有のLTA型ゼオライト製造用組成物、第一Si源組成物を用いるLTA型ゼオライト製造方法を提供することもできる。

[0089] なお、水酸化ナトリウム水溶液によって、多孔質炭素材料前駆体に含まれ

るケイ素成分（例えば、二酸化ケイ素）を除去（又は回収）する場合、水酸化ナトリウム水溶液を加熱することにより、二酸化ケイ素は、下記化学式（A）に示すように反応し、ケイ酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 ）として除去され、多孔質炭素材料を得ることができる。また、水酸化ナトリウムを気相で反応させて処理する場合、水酸化ナトリウムの固体を熱することにより、化学式（A）に示すように反応し、ケイ酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 ）として除去され、多孔質炭素材料を得ることができる。さらにアルカリ処理された多孔質炭素材料は、洗浄、乾燥を行うことが好適である。



[0091] また、洗浄に用いる溶液として、特に限定されないが、水を用いることが、本技術の多孔質材料の製造において回収されたSi源（例えば、回収物や副産物など）は水溶液の方が有効利用しやすいので、好適である。必要に応じて、水系溶媒として、例えば、水、アルコール、アセトンなどが挙げられ、これらからなる群から選択される1種又は2種以上を使用することも可能である。当該アルコールは、上述の「前処理」のときのアルコールを採用することができ、エチルアルコールが好適である。

[0092] このように、Si源除去（回収）のためのアルカリ処理の過程によって、アルカリ処理廃液（アルカリ処理後の廃液や洗浄後の廃液など）が発生するので、これら廃液を回収して、本技術のSi源を含む回収物を得ることができる。本技術において、この植物由来のSi源を含む回収物を第一Si源組成物として使用することが好適である。また、この植物由来のSi源を含む回収物として、植物由来のシリカを含有する廃液（以下、「シリカ廃液」ともいう）を、本技術の多孔質材料の製造に用いることが、好適である。

[0093] 2-1-1-3-4-2) 酸処理

酸によってSi源除去の処理をする場合、使用する酸として、特に限定されないが、例えば、フッ化水素、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウムなどの酸性を示すフッ素化合物を挙げることができ、これらからなる群から選択される1種又は2種以上を用いること

ができる。

[0094] フッ素化合物を用いる場合、多孔質炭素材料前駆体に含まれるケイ素成分におけるケイ素元素に対してフッ素元素が4倍量となればよく、フッ素化合物水溶液の濃度は10質量%以上であることが好ましい。フッ化水素酸によって、多孔質炭素材料前駆体に含まれるケイ素成分（例えば、二酸化ケイ素）を除去する場合、二酸化ケイ素は、化学式（B）又は化学式（C）に示すようにフッ化水素酸と反応し、ヘキサフルオロケイ酸（ H_2SiF_6 ）又は四フッ化ケイ素（ SiF_4 ）として除去され、多孔質炭素材料を得ることができる。そして、その後、多孔質炭素材料は、洗浄、乾燥を行うことが好適である。洗浄は、上述した＜アルカリ処理＞の洗浄の手順を採用することができる。

酸によって処理する場合、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸で処理することで、多孔質炭素材料前駆体中に含まれるミネラル成分を除去することが可能である。

[0095] このように、Si源除去（回収）のための酸処理の過程によって発生した酸処理廃液（酸処理後の廃液や洗浄後の廃液）を回収して、本技術のSi源を含む回収物を得ることができ、この植物由来のSi源を含む回収物を第一Si源組成物として使用することが好適である。

なお、酸処理廃液に、さらにアルカリ剤を添加して、上述のアルカリ処理と同様のアルカリ領域にすることが、製造効率の観点から、好適である。このときアルカリ領域にするアルカリ剤は上述のアルカリ処理と同様のもの（例えば、水酸化物）を使用することができ、水酸化ナトリウムが好適である。



[0097] 2-1-2. 第一Si源を含む組成物

上述のように、植物由来の材料から、植物由来のSi源（例えば、植物由来のSiを含む回収物など）を得ることができる。本技術において、多孔質

炭素材料を主産物として得る際に得られる副産物や廃棄物などを、植物由来のS i 源を含む回収物として用いることが、有効活用の観点やコストの観点から、好適である。当該得られたS i 源を含む組成物（例えば、回収物、副産物など）の組成は、上述した第一S i 源組成物の組成と同じであることが、作業工数や製造エネルギーなどを低減できる観点から、好適である。

[0098] 前記植物由来のS i 源の回収物は、水溶液のような液状にて使用することが好適である。当該液状の回収物に、第二S i 源組成物、A l 源、N a 源、水などを適宜添加し、目的とするゲル組成にすることが、容易にできる。また、当該回収物が液状である場合には、この中に含まれる不溶性物質（より好適には水不溶性物質）を、後述する濾過や遠心分離などの除去手段にて除去しやすいという利点もある。このため、液状の回収物が、本技術の多孔質材料の製造において、取り扱いの容易性や作業効率の向上性、エネルギー効率などの観点からも、好適である。

[0099] なお、前記植物由来のS i 源の回収物は、水溶液のような液体の状態に限定されず、保管や移送などの観点から、必要に応じて、粉末や凍結、粉碎物などの固体や半固形状の状態にしてもよい。また、当該S i 源を含む回収物は、必要に応じて、水などの水系溶媒にて希釈したり、水の蒸発などによる濃縮などしたりしてもよい。

[0100] さらに、前記植物由来のS i 源の回収物は、水不溶性物質などの不純物を除去するために、必要に応じて、分離などの公知の製造方法を採用して行うことができる。前記植物由来のS i 源の回収物から不純物の除去を行うことが、目的とする多孔質材料を均質的に得やすい観点から、好適である。

例えば、濾過法、沈殿法、遠心分離法、イオン交換法、電気透析法、等電点法、晶析法等が挙げられ、これらからなる群から選択される1種又は2種以上を使用することができる。

[0101] また、濾過分離するための分離用品としては、耐酸性又は耐アルカリ性の膜を用いることが好ましく、例えば、濾紙（例えば、紙製、ガラス製）；ナイロン膜、ポリプロピレン膜、ポリテトラフルオロエチレン膜、ポリエーテ

ルスルフォン膜、ポリフッ化ビニリデン膜、ガラス繊維膜などの膜；フィルターなどが挙げられるが、これに限定されない。

前記植物由来のS i 源の回収物から、好ましくは10 μ m以上、より好適には1.0 μ m以上の不溶性物質などを除去できる分離用品を用いることが好適であり、例えば、孔径が10 μ m以下や1.0 μ m以下などの分離用品（例えば、フィルターなど）が好適である。

[0102] 2-1-3. S i 源除去（回収）処理後の多孔質炭素材料

なお、好適な多孔質炭素材料として、窒素BET法による比表面積の値が10 m²/グラム以上、ケイ素（S i）の含有率が1重量%以下、BJH法及びMP法による細孔の容積が0.1 cm³/グラム以上である構成とすることが好適である。

また、多孔質炭素材料におけるマグネシウム（Mg）の含有率が0.01重量%以上3重量%以下、カリウム（K）の含有率が0.01重量%以上3重量%以下、カルシウム（Ca）の含有率が0.05重量%以上3重量%以下であることが好ましい。

[0103] 2-1-4. 第二S i 源組成物

第二S i 源組成物は、第二S i 源を含む組成物である。

当該第二S i 源は、特に限定されず、公知の種々の物質を使用することができる。

第二S i 源として、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、無定型シリカ、珪酸ナトリウム、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、トリメチルエトキシシランなどのシリコンアルコキシド、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）、アルミノシリケートゲルなどを用いることができる。好ましくは、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、無定型シリカ、珪酸ナトリウム、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、シリコンアルコキシド、アルミノシリケートゲルである。これらからなる群から選択される1種又は2種以上を用いることができる。

[0104] 第二S i 源の由来としては、特に限定されず、例えば、鉱物由来、微生物

由来（例えば珪藻類や遺伝子操作微生物など）、植物由来などが挙げられ、これらのいずれでもよく、これらからなる群から選択される1種又は2種以上を用いることができる。また、これら由来の第二Si源組成物は、公知の製造方法にて得ることもできる。このうち、植物由来のSi源（好適にはSi含有率4質量%以上）が、有効活用の観点や製造エネルギーの観点から、好ましい。

[0105] さらに第二Si源組成物を製造する際に使用する植物は、前記第一Si源で使用される植物を採用することが、有効活用の観点や製造エネルギーの観点から、より好ましく、このうちイネ科植物が好適であり、より好適には、米（稲）及び／又は麦である。植物の部位としては外皮及び／又は茎が好適であり、外皮や茎は、脱穀などのときにSiを多く含む植物由来の廃棄物や副産物として得ることができるので、有効活用の観点や製造エネルギーの観点から、より好適である。このうち籾殻及び／又はワラが、種々のゼオライトも容易に製造できる観点や製造エネルギーの観点などからも、好適である。

[0106] 第二Si源組成物が、植物由来の副産物から製造される場合、第二Si源組成物は、第一Si源組成物とは異なる組成であることが、種々のゼオライトも容易に製造できる観点や製造エネルギーの観点などからも、好ましい。

また、第二Si源組成物は、植物を灰化して得られた植物由来の灰分が、種々のゼオライトも容易に製造できる観点や製造エネルギーの観点などからも、好適である。この植物由来の灰分である第二Si源組成物を、第一Si源組成物として用いてもよい。植物由来の灰分の場合、アルカリ処理等による回収物よりも、アモルファスSiO₂反応性が高いこと、合成ゲルの範囲が自由であること、抽出操作性、保存性、運搬性などが容易であることなどのメリットがあるが、一方で、エネルギー消費が多くなること、無機塩類などの不純物が残存しやすいこと、多孔質の炭素材料の利用ができないことなどのデメリットも存在する。従来廃棄物とされていた処理物を、本技術によって、アルカリ処理物として回収し、この回収物を高機能性材料に転換でき

たことから、本技術の回収物の方が、高温焼成により得られる植物由来の灰分よりも、望ましい。

[0107] 第二S i 源組成物中の組成は、ケイ素 (S i)、アルミニウム (A l)、アルカリ金属 (例えば、N aやKなど) を少なくとも含むことが好ましい。当該組成物の形態は、特に限定されず、液体 (例えば水溶液)、固体 (例えば粉末状) などが挙げられる。第一S i 源組成物が水溶液のような液体の場合には、第二S i 組成物は固体であってもよく、第一S i 源組成物が固体の場合には、第二S i 組成物は液体であることが好適である。

前記アルカリ金属として、特に限定されないが、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが挙げられ、これらから群から選択される1種又は2種以上を使用することが好適であり、より好ましくはナトリウムである。

[0108] 第二S i 源組成物中のS i 含有量は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは93質量%以下、より好ましくは92質量%以下であり、好適な数値範囲として、好ましくは90～92質量%である。

[0109] 第二S i 源組成物中のカリウムの含有量は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上、より好ましくは4.5質量%以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは6質量%以下、より好ましくは5.5質量%以下、より好ましくは5.3質量%以下であり、好適な数値範囲として、好ましくは4.5～5.5質量%である。

[0110] 第二S i 源組成物中のカルシウムの含有量は、特に限定されないが、その好適な下限値が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは0.8質量%以上であり、また、その好適な上限値が、好ましくは1.6質量%以下、より好ましくは1.4質量%以下、さ

らに好ましくは1.2質量%以下、より好ましくは1.1質量%以下であり、好適な数値範囲として、好ましくは0.9～1.2質量%である。

[0111] 第二Si源組成物中の鉄の含有量は、特に限定されないが、その好適な下限値が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上であり、また、その好適な上限値が、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.6質量%以下、より好ましくは0.55質量%以下であり、好適な数値範囲として、好ましくは0.4～0.6質量%である。

[0112] 第二Si源組成物中のリンの含有量は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.6質量%以下、より好ましくは0.55質量%以下であり、好適な数値範囲として、好ましくは0.4～0.6質量%である。

[0113] 第二Si源組成物中の上記のSi、K、Ca、Fe、P以外のその他金属の含有量は、特に限定されないが、その好適な上限値は、好ましくは1.8質量%以下、より好ましくは1.7質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である。

なお、第二Si源組成物中のAlの含有量は、特に限定されないが、その好適な上限値は、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下である。

[0114] 2-1-4-1. 植物由来の第二Si源組成物の製造方法

本技術で用いられる第二Si源組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の製造方法にて製造することができる。

このうち、植物由来の第二Si源組成物は、大量に発生する副産物や廃棄物などを有効活用することもでき、鉱物由来と比較すると製造エネルギーを

低くすることができる。

- [0115] 本技術における第二S i 源組成物は、植物由来の原料を脱炭処理して得られた処理物であることが、より好適である。この処理物は、植物由来の灰分が好適である。

脱炭処理として、熱分解のための加熱処理を行うことが好適である。当該材料としてイネ科植物が好ましく、このうち米（稲）又は麦がより好ましく、さらにこれらの外皮及び／又は茎がより好ましく、このうち籾殻がより好ましい。

- [0116] 脱炭処理の雰囲気として、酸素を含む気体が好適であり、空気が、コストの観点からより好適である。また、雰囲気の流速は、特に限定されないが、好適には50～500 mL/min、より好適には100～400 mL/min、さらに好適には100～300 mL/minである。

- [0117] 脱炭処理の加熱温度として、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは350℃以上、より好ましくは400℃以上、さらに好ましくは450℃以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは900℃以下、より好ましくは800℃以下、さらに好ましくは700℃以下、よりさらに好ましくは650℃以下、より好ましくは600℃以下である。

脱炭処理の加熱時間として、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは3時間以上、より好ましくは4時間以上、より好ましくは5時間以上、より好ましくは7時間以上、より好ましくは9時間以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは24時間以下、より好ましくは18時間以下、さらに好ましくは15時間以下、よりさらに好ましくは13時間以下、より好ましくは11時間以下、より好ましくは10時間以下である。

脱炭処理の加熱温度及び加熱時間の好適な条件として、好ましくは450～600℃及び7～11時間である。

- [0118] 2-1-5. A I 源

A I 源は、特に限定されず、一般的に無機系多孔質材料（好適にはケイ酸系多孔質材料）の製造する際に使用されているA I 源でよく、公知の種々の

物質を使用することができる。

A I 源として、例えば、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、これらの水和物などの無機アルミニウム化合物；酢酸アルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

また、アルミン酸ナトリウムとして、例えば、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)、テトラヒドロキシドアルミン酸ナトリウム ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) などのヒドロキシ錯体などが挙げられる。

また、アルミニウムアルコキシドとして、アルミニウムジイソプロピレートモノsec-ブチレート、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムエチレートなどのアルミニウムアルコレートなどが挙げられる。

A I 源は、これらからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

このうち、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 及び／又はアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) が、好ましい。

[0119] 本技術の多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造方法において、原料中のアルミニウムの量は、目的とする無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）によって、適宜変更することができる。原料中のアルミニウムの量は、特に限定されないが、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.05 以上、またその好適な上限値は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 5 以下、さらに好ましくは 3 以下、より好ましくは 2 以下であり、好適には 0.01 ～ 10、より好適には 0.05 ～ 3、さらに好適には 0.05 ～ 2 である。

[0120] 例えば、MF I 型の場合、原料中のアルミニウムの量は、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.05 以上、さらに好ましくは 0.01 以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは 1.0 以下、より好ましくは

0.5以下、さらに好ましくは0.2以下、より好ましくは0.1以下である。

例えば、モルデナイト（MOR）の場合、原料中のアルミニウムの量は、原料中のケイ素（Si）1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.08以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.5以下、さらに好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である。

[0121] また、例えば、LTA型の場合、原料中のアルミニウムの量は、原料中のケイ素（Si）1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.25以上、より好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上であり、また、その上限値は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2.5以下、より好ましくは2以下、より好ましくは1以下であり、当該好適な数値範囲として、好ましくは1～3、さらに好ましくは1.5～2.5である。

また、例えば、CHA型の場合、原料中のアルミニウムの量は、原料中のケイ素（Si）1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.15以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.5以下、さらに好ましくは0.3以下、より好ましくは2.5以下であり、当該好適な数値範囲として、好ましくは0.1～0.5、より好ましくは0.15～0.3である。

[0122] また、例えばFAU型（ゼオライトX）の場合、原料中のアルミニウムの量は、原料中のケイ素（Si）1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上、さらに好ましくは0.5以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.8以下であり、当該好適な

数値範囲として、好ましくは0.3～1.0、より好ましくは0.5～0.8である。

[0123] 2-1-6. アルカリ金属源

本技術では、アルカリ金属源は、上述した第一Si源組成物、及び／又は第二Si源組成物に含まれていてもよい。また、植物又は植物由来の回収物（例えば副産物）を、本技術の原料に用いることが、これらにはアルカリ金属源が含まれるので、好適である。

また、必要に応じて、本技術の原料に、アルカリ金属源を、さらに配合してもよい。

[0124] 前記アルカリ金属源のアルカリ金属原子は、特に限定されず、無機系多孔質材料（好適にはケイ酸系多孔質材料）の合成に使用される公知のものが使用できる。当該アルカリ金属として、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種又は2種以上を使用することが好適であり、アルカリ金属イオンを存在させて結晶化させることがより好適である。

さらにアルカリ金属イオンは、好ましくは、ナトリウム、カリウム、及びセシウムの少なくとも1種であり、より好ましくはナトリウム及び／又はセシウムである。これらの少なくとも1種のアルカリ金属原子が含まれることにより、結晶化の進行が容易となり、また不純物結晶などが、生成しにくくなる。

[0125] 本技術の多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造方法において、原料中のアルカリ金属（好適にはナトリウム）の量は、目的とする無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）によって、適宜変更することができる。原料中のアルカリ金属（好適にはナトリウム）の量は、特に限定されないが、原料中のケイ素（Si）1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、また、その好適な上限値は、好ましくは1.0以下であり、好適な数値範囲は、0.05～1.0がより好適である。

[0126] 例えば、MF I 型の場合、原料中のアルカリ金属（好適にはナトリウム）の量は、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.08以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは2以下、より好ましくは1以下、さらに好ましくは0.5以下である。

また、例えば、モルデナイト（MOR）の場合、原料中のアルカリ金属（好適にはナトリウム）の量は、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.08以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは2以下、より好ましくは1以下、さらに好ましくは0.5以下である。

[0127] また、例えばLTA型の場合、原料中のアルカリ金属（好適にはナトリウム）の量は、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上、より好ましくは2以上、より好ましくは2.5以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下、より好ましくは9以下、より好ましくは8以下、より好ましくは5以下、より好ましくは4以下、より好ましくは3.5以下であり、当該好適な数値範囲として2～4である。

[0128] また、例えばCHA型の場合、原料中のアルカリ金属の量は、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.4以上、さらに好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下、さらに好ましくは1.1以下、より好ましくは1.0以下であり、当該好適な数値範囲として、0.5～1.5である。

また、例えばCHA型の場合、原料中のナトリウムの量は、原料中のケイ素（Si）1 モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.

2以上、より好ましくは0.4以上、さらに好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下、さらに好ましくは1.0以下、より好ましくは0.9以下であり、当該好適な数値範囲として、0.5～1.0である。

また、例えばCHA型の場合、原料中のカリウムの量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.15以下であり、当該好適な数値範囲として、0.01～0.2である。

[0129] また、例えばFAU型（ゼオライトX）の場合、原料中のアルカリ金属（好適にはナトリウム）の量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは2.5以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、さらに好ましくは7以下、より好ましくは6以下、より好ましくは4以下、より好ましくは3.5以下であり、当該好適な数値範囲として2～4である。

[0130] 2-1-7. 有機構造規定剤(OSDA)

本技術は、有機構造規定剤を原料に含めなくとも、上述の第一Si源組成物と、第二Si源組成物と、Al源とを少なくとも原料として用い、適宜水を配合することで、Si及びAlを含む多孔質材料を製造することができる利点がある。本技術のように、植物由来の第一Si源組成物及び／又は第二Si源組成物を原料として用いることで、OSDAフリーでも、製造することができる。

本技術において、さらに有機構造規定剤を原料として用いることが、多孔質材料の結晶構造をより設計しやすいので、好適である。

[0131] 有機構造規定剤を用いて合成することにより、結晶化したゼオライトのアルミニウム原子に対するケイ素原子の割合が高くなり、結晶性が向上すると

いう利点がある。

有機構造規定剤としては、特に限定されないが、所望の多孔質材料（好適にはゼオライト）を形成できるものを選択することが好適である。これらからなる群から選択される１種又は２種以上を用いることができる。

[0132] 本技術における、好適な有機構造規定剤として、目的とする無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造に適したものが好ましい。

有機構造規定剤としては、例えば、テトラプロピルアンモニウムブロマイド（TPABr）、テトラエチルアンモニウムブロマイド（TEABr）、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAOH）などが挙げられる。これらからなる群から選択される１種又は２種以上を用いることができる。

本技術の多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造方法において、原料中の有機構造規定剤の量は、原料中のケイ素（Si）１モルに対するモル比で、その好適な上限値は、好ましくは０．５以下、より好ましくは０．３以下、さらに好ましくは０．２以下、より好ましくは０．１以下である。また、本技術で実施例では、水１．０ｇに対して、０．２８ｇのテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）を用いた。よって、水１．０ｇに対して、有機構造規定剤は、好ましくは０．０５～１．０ｇ程度、より好ましくは０．１～０．５ｇ程度使用してもよく、この使用量は特に限定されず、フリー（０ｇ）であってもよい。

[0133] ２－１－８．水の量

本技術の多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造方法において、原料中の水の量は、結晶の生成しやすさの観点から、原料中のケイ素（Si）１モルに対するモル比で、その好適な下限値は、好ましくは３以上、より好ましくは５以上、さらに好ましくは８以上、より好ましくは９以上である。

本技術において、廃液処理にかかるコスト抑制の点から、水量は、原料中のケイ素（Si）１モルに対するモル比で、その好適な上限値は、好ましくは２００モル以下、より好ましくは１８０以下、さらに好ましくは１５０以下

であり、また、その好適な下限値は、より好ましくは1以上、さらに好ましくは10以上である。また、目的とする多孔質材料に応じて、水の量を調整してもよい。

[0134] 例えば、MFI型の場合、水量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、好ましくは5~100、より好ましくは5~50、さらに好ましくは10~25である。

例えば、モルデナイトの場合、水量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、好ましくは10~40である。

[0135] 例えば、LTA型の場合、水量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、その好適な上限値は、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、より好ましくは30以上、さらに好ましくは40以上、より好ましくは45以上、より好ましくは50以上であり、また、その好適な下限値は、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは100以下、より好ましくは80以下、より好ましくは70以下、より好ましくは65以下、より好ましくは60以下であり、当該好適な数値範囲は、好ましくは10~300、より好ましくは20~100である。

[0136] 例えば、CHA型の場合、水量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、その好適な上限値は、好ましくは30以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは80以上、より好ましくは90以上であり、また、その好適な下限値は、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは150以下、より好ましくは130以下、より好ましくは120以下、より好ましくは110以下であり、当該好適な数値範囲は、好ましくは10~200、より好ましくは50~150である。

[0137] 例えば、FAU型(ゼオライトX)の場合、水量は、原料中のケイ素(Si)1モルに対するモル比で、その好適な上限値は、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、より好ましくは30以上、さらに好ましくは40以上、より好ましくは45以上、より好ましくは50以上であり、また、その好適な下限値は、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、さ

らに好ましくは100以下、より好ましくは80以下、より好ましくは70以下、より好ましくは65以下、より好ましくは60以下であり、当該好適な数値範囲は、好ましくは10～300、より好ましくは20～100である。

[0138] 2-2. 多孔質材料の製造工程

本技術の多孔質材料の製造工程において、上述した第一Si源組成物とAl源とを少なくとも原料として用い、当該原料が特定のゲル組成（モル比）になるようにして、加熱処理を行い、Si及びAlを含む多孔質材料を製造することが好適である。さらに、原料に、必要に応じて第二Si源組成物を原料として含めてもよい。また、各原料の配合の順序は特に限定されず、例えば、特定のゲル組成（モル比）に調整するように、第一Si源組成物にAl源などを添加したり、又は、Al源又はアルカリ金属源などを含む水溶液に、第一Si源組成物などを添加してもよい。また、各原料を、同時期に又は別々の時期に混合し、加熱処理を行うことが好適である。この混合は10～40℃の範囲内で攪拌してもよく、室温（20～30℃程度）で攪拌してもよく、攪拌は1～3時間程度でよい。前記加熱処理は、一般的に無機系の多孔質材料で行われている加熱処理の手段又は方法を用いることが好適である。

[0139] 2-2-1. 原料のゲル組成

原料のゲル組成は、特に限定されず、上述した、原料中のケイ素（Si）1モルに対する、Al、Na、H₂O、有機構造規定剤のモル比を適宜組み合わせてもよい。

[0140] 原料中のゲル組成におけるSi／Al組成比（質量／質量）は、所望のゼオライトのSi／Al組成比（質量／質量）になるように、調整することが好適である。

原料中のゲル組成におけるSi／Al組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上、0.5以上又は1以上などが挙げられ、また、その好適な

上限値として、好ましくは200以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは120以下である。原料中のSi／Al組成比（質量比）の好適な数値範囲は、より好ましくは0.1～200、より好ましくは0.3～120である。

例えば、MFI型の場合、原料中のSi／Al組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、好ましくは0.5～130、より好ましくは1～110、さらに好ましくは3～50、より好ましくは5～20である。

例えば、モルデナイト（MOR）の場合、原料中のSi／Al組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、好ましくは1～100、より好ましくは2～50、さらに好ましくは3～30、より好ましくは5～20、より好ましくは5～15である。

[0141] 例えば、LTA型の場合、原料中のSi／Al組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.4以上、より好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは50以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下、さらに好ましくは5以下、より好ましくは3以下、より好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下、より好ましくは1以下であり、当該好適な数値範囲は、好ましくは0.2～10、より好ましくは0.5～5、さらに好ましくは0.5～2、より好ましくは0.8～1.0である。

[0142] 例えば、CHA型の場合、原料中のSi／Al組成比（質量／質量）は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上、より好ましくは0.4以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下、より好ましくは0.8以下であり、当該好適な数値範囲は、好ましくは0.1～1、さらに好ましくは0.3～0.8である。

[0143] 例えば、FAU型（ゼオライトX）の場合、原料中のSi／Al組成比（

質量／質量)は、特に限定されないが、好ましくは0.5～5、より好ましくは1～3、さらに好ましくは1～2である。

例えば、SOD型の場合、原料中のSi／Al組成比(質量／質量)は、特に限定されないが、好ましくは0.1～100、より好ましくは0.5～50、さらに好ましくは1～20である。

例えば、GIS型の場合、原料中のSi／Al組成比(質量／質量)は、特に限定されないが、好ましくは0.1～100、より好ましくは0.5～50、さらに好ましくは1～20である。

[0144] 原料中のケイ素(Si)1モルに対におけるゲル組成(モル比)は、所望のゼオライトのゲル組成(モル比)になるように、第一Si源組成物に、Al源などを添加することで調整することができる。

原料中のケイ素(Si)1モルに対におけるゲル組成(モル比)は、特に限定されないが、Si : Al : Na : H₂Oが、好ましくはSi 1 : Al 0.005～2 : Na 0.05～10 : H₂O 5～200である。

MF型の場合、好適なゲル組成(モル比)として、Si : Al : Na : H₂Oは、好ましくは、Si 1 : Al 0.01～1.0 : Na 0.05～0.5 : H₂O 5～30、より好ましくはSi 1 : Al 0.06～0.1 : Na 0.1～0.4 : H₂O 10～25である。

モルデナイト(MOR)の場合、好適なゲル組成(モル比)として、Si : Al : Na : H₂Oが、好ましくは、Si 1 : Al 0.01～0.5 : Na 0.1～1.0 : H₂O 10～40、より好ましくは、Si 1 : Al 0.05～0.15 : Na 0.2～0.6 : H₂O 15～35である。

[0145] LTA型の場合、好適なゲル組成(モル比)として、Si : Al : Na : H₂Oが、好ましくは Si 1 : Al 0.5～5 : Na 1～10 : H₂O 40～300、より好ましくは、Si 1 : Al 0.5～3 : Na 1～8 : H₂O 50～200、さらに好ましくはSi 1 : Al 0.5～2 : Na 1.5～8 : H₂O 50～70である。

[0146] CHA型の場合、好適なゲル組成（モル比）として、Si : Al : Na : K : H₂Oは、Si : Al : Na : H₂Oが、好ましくは Si 1 : Al 0.1~1 : Na 0.6~2 : K 0.05~0.3 : H₂O 10~200、好ましくは Si 1 : Al 0.2~0.5 : Na 0.8~1 : K 0.05~0.15 : H₂O 50~150である。

[0147] FAU型（ゼオライトX）の場合、好適なゲル組成（モル比）として、Si : Al : Na : H₂Oは、好ましくは Si 1 : Al 0.1~2 : Na 1~5 : H₂O 10~200、好ましくは Si 1 : Al 0.5~1 : Na 1~4（好適には2~3） : H₂O 50~150である。

[0148] SOD型の場合、好適なゲル組成（モル比）として、Si : Al : Na : H₂Oは、好ましくは Si 1 : Al 0.1~50 : Na 0.1~50 : H₂O 10~200、より好ましくは Si 1 : Al 1~10 : Na 1~10 : H₂O 30~100である。

GIS型の場合、好適なゲル組成（モル比）として、Si : Al : Na : H₂Oは、好ましくは Si 1 : Al 0.1~50 : Na 0.1~50 : H₂O 10~200、より好ましくは Si 1 : Al 1~10 : Na 0.1~10 : H₂O 30~100である。

[0149] 2-2-2. 熟成

上記のようにして調製された原料は、熟成及び水熱合成を行ってよく、熟成を省略して水熱合成を行ってもよい。熟成及び水熱合成の前に、原料を10~40℃程度で攪拌してもよく、攪拌時間は1~3時間程度でもよい。

高い結晶性を有する無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）を得るために、所定の温度条件下で所定時間熟成することが好ましい。所定期間原料を攪拌しながら熟成させることにより、原料をより均一な状態に改善することができるので好適である。

[0150] 例えば、MFI型を製造する場合には、第一Si源組成物の原料（又は、第一Si源組成物と必要に応じて第二Si源組成物とのSi源を混合した原料）について熟成を行い、熟成後にAl源を原料としてさらに混合し、その

後水熱合成を行うことが好適である。なお、第一S i 源組成物（適宜第二S i 源組成物）、A l 源を混合後に、熟成を行ってもよく、このとき第一S i 源組成物を最後に混合してもよい。

[0151] 例えば、モルデナイト（MOR）を製造する場合、第一S i 源組成物のS i 源（又は、第一S i 源組成物及び第二S i 源組成物のS i 源）と、A l 源とを混合した原料について熟成を行い、その後水熱合成を行うことが好適である。なお、第一S i 源組成物、（適宜、第二S i 源組成物）、A l 源を混合後に、熟成を行ってもよく、このとき第一S i 源組成物を最後に混合してもよい。

[0152] 例えば、LTA型を製造する場合、第一S i 源組成物のS i 源（又は、第一S i 源組成物及び第二S i 源組成物のS i 源）、と、A l 源と、適宜アルカリ金属源及び／又は水を混合した原料について、水熱合成を行うことが好適であり、熟成をスキップすることが好適である。なお、第一S i 源組成物、第二S i 源組成物、A l 源、適宜アルカリ金属源及び／又は水を、混合後に、熟成を行ってもよく、このとき第一S i 源組成物を最後に混合してもよい。

[0153] 例えば、CHA型を製造する場合、A l 源、アルカリ金属源（好適にはNa及びK）、水の混合物に、第一S i 源組成物を混合して原料のゲル組成を調整する。このゲル組成の原料に、原料100質量部に対してCHA型の種結晶を10～30質量部添加し、混合後に、水熱合成を行うことが好適であり、熟成をスキップすることが好適である。なお、種結晶は、このゲル組成の原料から公知の結晶化の方法にて予め作製したものであってもよいし、市場で入手可能なものであってもよい。

[0154] 熟成温度は、特に限定されないが、その上限値は、好ましくは110℃以下、より好ましくは90℃以下、さらに好ましくは80℃以下であり、その下限値は、好ましくは10℃以上、より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上である。熟成温度は熟成中一定でもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。

熟成時間は、特に限定されないが、その下限値は、好ましくは2時間以上

、好ましくは3時間以上、より好ましくは5時間以上、さらに好ましくは8時間以上、より好ましくは12時間以上、さらに好ましくは18時間以上であり、また、その上限値は、好ましくは30日以下、より好ましくは10日以下、さらに好ましくは4日以下、さらに好ましくは2日以下、より好ましくは36時間以下である。

[0155] 2-2-3. 水熱合成

水熱合成は、上記のようにして調製された原料は、これを熟成したものを耐圧容器（例えば、オートクレーブ容器など）に入れ、自己発生圧力（自生圧力）下、又は結晶化を阻害しない程度の気体加圧下で、攪拌下、又は、容器を回転ないしは揺動させながら、或いは静置状態で、所定温度を保持することにより行うことが好適である。なお、同様に耐圧容器を用いて熟成を行ってもよい。

[0156] 水熱合成の際の反応温度は、特に限定されないが、その下限値は、好ましくは80℃以上、より好ましくは85℃以上、さらに好ましくは90℃以上、より好ましくは95℃以上、より好ましくは100℃以上又は130℃以上であり、また、その上限値は、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、さらに好ましくは180℃以下である。

[0157] 水熱合成の時間は特に限定されないが、その下限値は、好ましくは10時間以上、より好ましくは15時間以上、さらに好ましくは20時間以上であり、また、その上限値は、好ましくは30日以下、より好ましくは10日以下、さらに好ましくは7日以下、より好ましくは5日以下、より好ましくは4日以下、より好ましくは3日以下、さらに好ましくは48時間以下、より好ましくは36時間以下、より好ましくは30時間以下である。反応温度は反応中一定でもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。

[0158] 例えば、MFI型やモルデナイト（MOR）の水熱合成の場合には、反応温度として、その下限値は、好ましくは110℃以上、好ましくは120℃以上、より好ましくは130℃以上、より好ましくは140℃以上であり、さらに好ましくは150℃以上、より好ましくは160℃以上であり、また

、その上限値として、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、より好ましくは180℃以下である。

例えば、LTA型の水熱合成の場合には、反応温度として、その下限値は、好ましくは80℃以上、より好ましくは85℃以上、さらに好ましくは90℃以上、より好ましくは95℃以上、好ましくは100℃以上であり、また、その上限値として、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、より好ましくは180℃以下、さらに好ましくは160℃以下、より好ましくは140℃以下、より好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、より好ましくは100℃以下であり、当該好適な数値範囲は、80～110℃である。このときの好適な水熱合成の時間は、好ましくは15～48時間、より好ましくは20～36時間である。なお、LTA型の水熱合成の条件を、FAUの水熱合成の条件として適用することができる。

[0159] 例えば、CHA型の水合成の場合には、反応温度として、その下限値は、好ましくは100℃以上、より好ましくは130℃以上、さらに好ましくは140℃以上であり、また、その上限値は、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、さらに好ましくは180℃以下である。このときの好適な水熱合成の時間は、好ましくは20時間以上、より好ましくは48時間以上、さらに好ましくは60時間以上、より好ましくは66時間以上であり、また、その上限値は、より好ましくは96時間以下、より好ましくは84時間以下、さらに好ましくは78時間以下である。

[0160] 上記の条件で反応させることにより、無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）を収率よく得ることが可能となる。

本技術の製造方法によれば、植物由来のシリカ廃液を機能性材料に転換することができる。しかも、本技術により、廃棄コストを低減することができるので、主産物のコストもダウンすることができる。しかも、本技術により、従来は廃棄されていた回収物や副産物などから、新しい価値の創出を行うことができる。

また、従来の無機系の多孔質材料は、鉬石の珪石や珪砂を、炭酸ナトリウムと共に、1200℃の高温処理してケイ酸ナトリウムを製造したものを用いていたため、製造エネルギーが非常に高い。一方で、本技術は、主産物を100℃程度でアルカリ処理する際に発生する廃液を利用できるため、製造エネルギーが低いという利点もある。

[0161] 2-2-4. 無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）の回収

上記の水熱合成後、生成物である無機系の多孔質材料（好適にはゼオライト）を、水熱合成反応液より分離することが好適である。

得られた無機系の多孔質材料（好適にはゼオライト）は、通常、細孔内に有機構造規定剤及びアルカリ金属の両方又はいずれか一方を含有する場合がある。水熱合成反応液からの無機系の多孔質材料（好適にはゼオライト）の分離方法は、特に限定されないが、通常、濾過、デカンテーション、又は直接乾燥等による方法が挙げられる。

[0162] 水熱合成反応液から分離回収した無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）は、製造時に使用した有機構造規定剤などを除去するために、必要に応じて水洗、乾燥した後、焼成を行って有機構造規定剤などを含有しないゼオライトを得ることができる。また、有機構造規定剤は、次に記載の処理方法によっても除去することができる。

[0163] 有機構造規定剤及びアルカリ金属の両方又はいずれか一方の除去処理は、酸性溶液や有機構造規定剤分解成分を含んだ薬液を用いた液相処理、レジンをういたイオン交換処理、熱分解処理を採用することができ、これらの処理を組合せて用いてもよい。好適には、空気もしくは酸素含有の不活性ガス、又は、不活性ガス雰囲気下、又は、真空など無酸素下、又は外部との空気の出入りを遮断した環境で、300℃から1000℃の温度で焼成したり、エタノール水溶液などの有機溶剤により抽出したりするなどの方法により、含有される有機構造規定剤などを除去することができる。好ましくは、製造性の面で焼成による有機構造規定剤などの除去が好ましい。

[0164] この場合の焼成温度については、好適にはその下限値は、好ましくは30

0℃以上、より好ましくは400℃以上、さらに好ましくは450℃以上、より好ましくは500℃以上であり、また、好適にはその上限値は、好ましくは900℃以下、より好ましくは850℃以下、さらに好ましくは800℃以下である。不活性ガスとしては、窒素などを用いることができる。また、真空など無酸素状態でもよいし、外部との空気の出入りを遮断した環境状態でもよい。また、焼成時間は、特に限定されないが、好適にはその下限値は、好ましくは1時間以上、より好ましくは5時間以上であり、また、好適にはその上限値は、好ましくは20時間以下、より好ましくは15時間以下であり、当該好適な数値範囲として、好ましくは1～20時間、より好ましくは5～15時間である。

[0165] 2-2-5. 無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造例

[0166] 本技術では、植物由来のSi源である第一Si源組成物を原料として用いることで、適宜、各種無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）を製造し、提供することができる。

第一Si源組成物のうち、炭化処理物からアルカリ抽出にて得られた回収物を、第一Si源組成物として用いることで、効率良く、品質のよい、LTA型ゼオライト、CHA型ゼオライト、FAU型ゼオライトをそれぞれ製造することが可能であり、他のゼオライトについても良好に製造することができる。

炭化処理物に用いる植物由来の材料は、好適にはイネ科植物、より好適には籾殻及び／又は麦殻である。

アルカリ抽出にて得られた回収物は、特定のNaOH/Siのモル比になるようにアルカリ抽出にて得られた回収物であることが好適である。アルカリ抽出の温度は50～120℃が好適であり、アルカリ抽出時間は12～36時間が好適である。

なお、本技術に係るLTA型ゼオライト、CHA型ゼオライト、FAU型ゼオライトなどの無機系多孔質材料（好適にはゼオライト）の製造方法は、上記「2-1.」～「2-2-4.」などの構成と重複する、植物由来の材

料、炭化处理、S i 源除去処理（S i 源回収処理）、アルカリ処理、A l 源、アルカリ金属源、水の量などの各構成などの説明については適宜省略するが、当該「2-1.」～「2-2-4.」などの説明が、本実施形態にも当てはまり、当該説明を適宜採用することができる。

[0167] 2-2-5-1) L T A型ゼオライトの製造方法

本技術は、植物由来の原料（好適には籾殻）を炭化处理した後に、アルカリ抽出にてS i 源を回収する処理を行い、このとき回収されたS i 源を含有する第一S i 源組成物と、A l 源とを少なくとも原料として用いることを含む、L T A型ゼオライトの製造方法を提供することができる。

このアルカリ抽出にて得られたS i 源を含む回収物は、L T A型ゼオライト製造用のものを使用することが好適である。具体的には、アルカリ抽出物は、NaOH/S i のモル比2.5～3.5になるように調製されたものがより好適である。このアルカリ抽出物を第一S i 源組成物として用いることで、第二S i 源組成物を用いなくとも、L T A型ゼオライトを容易に製造することができる、しかもOSDAフリーにて単相のL T A型ゼオライトを製造することができる。

[0168] また、L T A型の原料のゲル組成を調整する際に、A l 源、アルカリ金属源及び水から選択される1種又は2種以上を適宜配合させてもよい。このとき、原料中のS i /A l のモル比を、0.1～1.0に調整することが好適であり、例えば、アルカリ抽出物にA l 源を添加して調整してもよい。

L T A型ゼオライトの製造方法において、特定のゲル組成に調整された原料を、水熱合成の前に、混合することが好適であり、このときの混合温度は、10～30℃程度の室温程度でもよい。原料を混合後に、水熱合成を行うことが好ましく、このとき静置状態で水熱合成を行うことがより好ましく、水熱合成の前に熟成を行わなくともよい。水熱合成の温度は、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃であり、水熱合成の時間は、好ましくは12～48時間、より好ましくは18～30時間である。さらに、水熱合成は、攪拌してもよく、静置状態でもよいが、静置状態で行うこと

が好適である。水熱合成後、濾過、洗浄次いで乾燥を行うことで、品質の良いLTA型ゼオライトを得ることができる。特定のNaOH/Siのモル比（理論比）のアルカリ抽出物を用いることで、乾燥後に、さらに焼成を行わなくとも、品質の良いLTA型ゼオライトを得ることができる。

LTA型用の原料である特定のゲル組成（モル比）は、より好ましくは、Si 1 : Al 0.5 ~ 3 : Na 1 ~ 8 : H₂O 50 ~ 200、さらに好ましくはSi 1 : Al 0.5 ~ 2 : Na 1.5 ~ 8 : H₂O 50 ~ 70である。

[0169] 2-2-5-2) CHA型ゼオライトの製造方法

本技術は、植物由来の原料（好適には籾殻）を炭化処理した後に、アルカリ抽出にてSi源を回収する処理を行い、このとき回収されたSi源を含有する第一Si源組成物と、Al源とを少なくとも原料として用いることを含む、CHA型ゼオライトの製造方法を提供することができる。

このアルカリ抽出にて得られたSi源を含む回収物は、LTA型ゼオライト製造用のものを使用することが好適である。具体的には、アルカリ抽出物は、NaOH/Siのモル比を0.3 ~ 0.8になるように調製されたものがより好適である。このアルカリ抽出物を第一Si源組成物として用いることで、第二Si源組成物を用いなくとも、CHA型ゼオライトを容易に製造することができ、しかもOSDAフリーにて単相のCHA型ゼオライトを製造することができる。

また、CHA型の原料のゲル組成を調整する際に、Al源、アルカリ金属源及び水から選択される1種又は2種以上を適宜混合させてもよい。

[0170] CHA型ゼオライトの製造方法において、特定のゲル組成に調整された原料を、水熱合成の前に、混合することが好適であり、このときの混合温度は、10 ~ 30℃程度の室温程度でもよく、さらに種結晶を原料100質量部に対して10 ~ 30質量部配合し混合させることがより好適である。

原料を混合後に、水熱合成を行うことが好ましく、このとき静置状態で水熱合成を行うことがより好ましく、水熱合成の前に熟成を行わなくともよい。

。水熱合成の温度は、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃であり、水熱合成の時間は、好ましくは12～48時間、より好ましくは18～30時間である。さらに、水熱合成は、攪拌してもよく、静置状態でもよいが、静置状態で行うことが好適である。水熱合成後、濾過、洗浄次いで乾燥を行うことで、品質の良いLTA型ゼオライトを得ることができる。特定のNaOH/Siのモル比（理論比）のアルカリ抽出物を用いることで、乾燥後に、さらに焼成を行わなくとも、品質の良いLTA型ゼオライトを得ることができる。

[0171] CHA型用の原料である特定のゲル組成（モル比）におけるSi:Al:Na:K:H₂Oは、好ましくは Si 1:Al 0.1～1:Na 0.6～2:K 0.01～0.5:H₂O 10～200、好ましくは Si 1:Al 0.2～0.5:Na 0.8～1:K 0.05～0.15:H₂O 50～150である。

[0172] 2-2-5-3) FAU型ゼオライトの製造方法

本技術は、植物由来の原料（好適には籾殻）を炭化処理した後に、アルカリ抽出にてSi源を回収する処理を行い、このとき回収されたSi源を含有する第一Si源組成物と、Al源とを少なくとも原料として用いることを含む、FAU型ゼオライトの製造方法を提供することができる。

このアルカリ抽出にて得られたSi源を含む回収物は、FAU型ゼオライト製造用のものを使用することが好適である。具体的には、アルカリ抽出物は、NaOH/Siのモル比を2.5～3.5になるように調製されたものがより好適である。このアルカリ抽出物を第一Si源組成物として用いることで、第二Si源組成物を用いなくとも、FAU型ゼオライトを容易に製造することができ、しかもOSDAフリーにて単相のFAU型ゼオライトを製造することができる。

[0173] また、FAU型の原料のゲル組成を調整する際に、Al源、アルカリ金属源、及び水から選択される1種又は2種以上を適宜配合させてもよい。このとき、原料中のSi/Alのモル比を1.0～2.0に調整することが好適

であり、例えば、Al源及びアルカリ金属源を含む水溶液に、アルカリ抽出物を添加して調整してもよい。

F A U型ゼオライトの製造方法において、特定のゲル組成に調整された原料を、水熱合成の前に、混合することが好適であり、このときの混合温度は、10～30℃程度の室温程度でもよい。原料を混合後に、水熱合成を行うことが好ましく、このとき静置状態で水熱合成を行うことがより好ましく、水熱合成の前に熟成を行わなくともよい。水熱合成の温度は、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃であり、水熱合成の時間は、好ましくは12～48時間、より好ましくは18～30時間である。さらに、水熱合成は、攪拌してもよく、静置状態でもよいが、静置状態で行うことが好適である。水熱合成後、濾過、洗浄次いで乾燥を行うことで、品質の良いF A U型ゼオライトを得ることができる。特定のNaOH/Siのモル比（理論比）のアルカリ抽出物を用いることで、乾燥後に、さらに焼成を行わなくとも、品質の良いLTA型ゼオライトを得ることができる。

F A U型用の原料である特定のゲル組成（モル比）は、より好ましくは、 $\text{Si} \quad 1 : \text{Al} \quad 0.5 \sim 3 : \text{Na} \quad 1 \sim 8 : \text{H}_2\text{O} \quad 50 \sim 200$ 、さらに好ましくは $\text{Si} \quad 1 : \text{Al} \quad 0.5 \sim 2 : \text{Na} \quad 1.5 \sim 8 : \text{H}_2\text{O} \quad 50 \sim 70$ である。

[0174] <3. 本技術の多孔質材料>

本技術の多孔質材料（好適にはゼオライト）は、上記<2. 本技術の多孔質材料の製造方法>により、得ることができる。

一般的にゼオライトは、分子ふるい作用、陽イオン交換性、可逆的な水の旧脱着作用、触媒作用、ガス吸着作用など様々な物理化学的作用を示すことが知られている。

本技術の多孔質材料も、このような物理化学的作用を有することができる。このような物理化学的作用により、本技術の多孔質材料は、石油化学工業、廃水処理、洗剤ビルダー、放射性廃棄物処理、畜産業、水産業、農業、空気中の酸素と窒素の分離、小型ヒートポンプシステムなどの幅広い様々な分

野で利用することができる。

- [0175] 本技術の第一S i 源組成物を用いることで、LTA型ゼオライト、CHA型ゼオライト、ゼオライトX (FAU型)、モルデナイト (MOR)、ZSM-5 (MFI)、FAU型ゼオライト、ソーダライト (SOD型ゼオライト)、GIS型ゼオライト、ゼオライトY (FAU型) を得ることができ、これらからなる群から1種又は2種以上のものを製造することができる。さらに、本技術では、アルカリ抽出にて得られたS i 源を含む回収物を、第一S i 源組成物として用いることで、効率良く、品質のよい、LTA型ゼオライト、及びCHA型ゼオライトをそれぞれ製造することも可能である。LTA型ゼオライト及びCHA型ゼオライトは、バイオ燃料 (例えばバイオエタノール) の製造 (例えば水除去のためなど) に用いることができる。
- [0176] また、上述のように植物由来のS i 源を含む原料を用いる本技術の製造方法では、原料中のゲル組成のAlのモル比を多くして多孔質材料を得ることができる。Alを多くすることで、重金属M (例えば、Cs、Srなどの放射性物質など) を吸着しやすくすることができる。例えば、重金属Mを含む被処理物を、多孔質材料を含む水溶液と混合することで、当該重金属Mを吸着させることができる。
- [0177] 本技術における多孔質材料 (より好適にはゼオライト) におけるS i /Al組成比 (質量/質量) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは200以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは50以下である。原料中のS i /Al組成比 (質量比) の好適な数値範囲は、より好ましくは1~120、より好ましくは1.0~50である。なお、多孔質材料におけるモル比は、このS i /Al組成比 (質量/質量) から、S i (28.1) /Al (26.98) にて換算できる。
- [0178] 例えば、MFI型の場合、ゼオライト中のS i /Al組成比 (質量/質量) は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは1以上、

より好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上、また、その好適な上限値として、好ましくは100以下、より好ましくは50以下、さらに好ましくは20以下である。

例えば、モルデナイトの場合、ゼオライト中のSi/AI組成比(質量/質量)は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは2以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上、また、その好適な上限値として、好ましくは100以下、より好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

[0179] 例えば、LTA型の場合、ゼオライト中のSi/AI組成比(質量/質量)は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0.1以上、好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.5以上、また、その好適な上限値として、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下である。

[0180] 例えば、CHA型の場合、ゼオライト中のSi/AI組成比(質量/質量)は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは1以上、好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上、また、その好適な上限値として、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、さらに好ましくは150以下である。

[0181] 例えば、FAU型の場合、ゼオライト中のSi/AI組成比(質量/質量)は、特に限定されないが、その好適な下限値として、好ましくは0.01以上、好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上、また、その好適な上限値として、好ましくは100以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下である。

[0182] 本技術における多孔質材料(より好適にはゼオライト)における平均粒子径は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは10nm以上、より好ましくは25nm以上である。

さらに、MFI型の場合、平均粒子径は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは10nm以上、より好ましくは25nm以上であり

、その好適な上限値は、好ましくは800 nm以下、より好ましくは500 nm以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは25～800 nm、より好ましくは50～500 nmである。

さらに、LTA型の場合、平均粒子径は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上、さらに好ましくは1 μ m以上であり、また、その好適な上限値として、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは1～10 μ mである。このような平均粒子径のLTA型は、本技術のアルカリ抽出物を用いることで得ることができる。

さらに、CHA型の場合、ナノ粒子からできた皿状二次粒子が観察され、皿状二次粒子の大きさは、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは1 μ m以上、より好ましくは2 μ m以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは5 μ m以下、より好ましくは4 μ m以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは2～4 μ mである。

なお、二次粒子径とは凝集した状態の粒子の大きさであり、皿状二次粒子の大きさは、この凝集した状態の粒子の大きさを測定したものであり、平均粒子径と同様の測定方法にて測定することができる。

[0183] 本技術における多孔質材料（より好適にはゼオライト）における窒素BET法による比表面積の値（ S_{BET} ）は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは25 m²/g以上、より好ましくは50 m²/g以上、さらに好ましくは100 m²/g以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは800 m²/g以下、より好ましくは500 m²/g以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは100～450 m²/gである。

窒素BET法による比表面積の（ S_{BET} ）値は、MFI型の場合には好ましくは200～700 m²/g、より好ましくは300～600 m²/gであり、モルデナイトの場合には好ましくは50～500 m²/g、より好ましくは100～400 m²/gであるが、これらに限定されない。

[0184] 本技術における多孔質材料（より好適にはゼオライト）における窒素吸着評価データを t - プロット法で解析した外部表面積 (S_{EXT}) 値が、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

窒素吸着評価データを t - プロット法で解析した外部表面積 (S_{EXT}) 値は、MFI 型の場合には好ましくは $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、モルデナイトの場合には好ましくは $0.5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であるが、これらに限定されない。

[0185] 本技術における多孔質材料（より好適にはゼオライト）における BET 法から求めた全細孔容積 (V_{total}) 値は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

BET 法から求めた全細孔容積 (V_{total}) 値は、MFI 型の場合には好ましくは $0.05 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、モルデナイトの場合には好ましくは $0.05 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であるが、特にこれらに限定されない。

[0186] 本技術における多孔質材料（より好適にはゼオライト）における窒素吸着評価データを t - プロット法で解析したマイクロ孔容積 (V_{micro}) 値は、特に限定されないが、その好適な下限値は、好ましくは $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、また、その好適な上限値は、好ましくは $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、好適な当該数値範囲は、好ましくは $0.01 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。窒

素吸着評価データを t -プロット法で解析したマイクロ孔容積 (V_{micro}) 値は、MF I 型の場合には好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、モルデナイトの場合には好ましくは $0.01 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、特にこれらに限定されない。

[0187] 4. 多孔質材料製造用の S i 源組成物

本技術は、植物由来の原料を炭化処理後に、S i 源を除去する処理 (S i 源を回収する処理) を行い、このときに回収された S i 源を含む回収物を含む、多孔質材料を製造するための S i 源組成物を提供することができる。当該組成物は、モルデナイト (MOR 型ゼオライト) 用、MF I 型ゼオライト用、LTA 型ゼオライト (ゼオライト A) 用、CHA 型ゼオライト用、FAU 型ゼオライト (ゼオライト X) 用、SOD 型ゼオライト用が好適である。このうち、純相の LTA 型ゼオライト及び単相の CHA 型ゼオライトを得ることができるので、LTA 型ゼオライト (ゼオライト A) 用、CHA 型ゼオライト用であることがより好適である。

[0188] 前記植物由来の原料を炭化処理後に、S i 源を除去する処理を行い、このときに回収された「S i 源を含む回収物」は、以下、「植物由来の第一 S i 源回収物」ともいう。

本技術における植物由来の第一 S i 源回収物は、<2. 本技術の多孔質材料の製造方法>の「2-1-1. 第一 S i 源組成物」及び「2-1-1-2. 植物由来の S i 源及びその製造方法」に記載の「第一 S i 源組成物」の組成及び製造方法と同様である部分については、適宜、省略する。

[0189] 従って、本技術の多孔質材料 (好適にはゼオライト) 製造用の S i 源組成物は、有効成分として、植物由来の第一 S i 源回収物を少なくとも含有する。すなわち、本技術における植物由来の第一 S i 源回収物は、有効成分として、多孔質材料製造用の S i 源組成物に含有させ、用いることができる。

[0190] また、本技術における多孔質材料製造用の S i 源組成物は、有効成分として各種作用を期待する組成物に含有させることができ、これら各種組成物は

剤としても使用できる。本技術における多孔質材料製造用のS i 源組成物は、各成分自体を単独としてそのまま用いることが可能であり、又は許容される通常の単体若しくは希釈剤などと共に混合して用いることもできる。

また、本技術における多孔質材料製造用のS i 源組成物は、医薬、農業、食品などの種々の分野に使用できる。

[0191] また、本技術は、上述した多孔質材料（好適にはゼオライト）製造などの目的のために用いる、植物由来の第一S i 源、又はその使用を提供することができる。

また、本技術における植物由来の第一S i 源回収物は、上述した製造方法、使用、使用方法などに使用する組成物の有効成分として用いることができる。

また、本技術における植物由来の第一S i 源回収物は、上述した作用を有する又は上述した使用目的のために各種製剤又は各種組成物などの製造のために使用することができる。

本技術は、植物由来の第一S i 源回収物を有効成分とする、多孔質材料製造用のS i 源組成物を提供することも可能である。

本技術は、植物由来の第一S i 源回収物を用いる、多孔質材料製造方法を提供することも可能である。

本技術は、多孔質材料製造を製造するための、植物由来の第一S i 源回収物又はその使用を提供することも可能である。

[0192] 5. 本技術の各測定方法

＜I C P 分析＞

本技術における各種元素の分析は、I C P 発光分析装置（I C P E－9000 島津製作所製）で測定することができる。

[0193] ＜原子吸光分析法＞

原子吸光分析法（A A s）にて測定する各種元素は、島津製作所製 A A－6200 s p e c t r o m e t e r 装置にて測定することができる。

[0194] ＜X線回折法＞

XRD：X線回折法（RINT-Ultima III-TK（リガク製））にて評価した。窒素吸着測定は、BELSORP-MAX（日本ベル製）にて評価を行うことができる。

[0195] ＜平均粒子径＞

本技術における平均粒子径は、JIS Z 8827-1 第1部：静的画像解析法に基づき、求め、このときの平均粒子径の計算は、JIS Z 8819-2により行った。

[0196] ＜窒素BET法＞

本技術における窒素BET法とは、吸着剤（ここでは、多孔質炭素材料）に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより吸着等温線を測定し、測定したデータを式（1）で表されるBET式に基づき解析する方法であり、この方法に基づき比表面積や細孔容積等を算出することができる。

[0197] 具体的には、窒素BET法により比表面積の値を算出する場合、まず、「試料」に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより、吸着等温線を求める。そして、得られた吸着等温線から、式（1）あるいは式（1）を変形した式（1'）に基づき $[p / \{V_a (p_0 - p)\}]$ を算出し、平衡相対圧（ p / p_0 ）に対してプロットする。そして、このプロットを直線と見なし、最小二乗法に基づき、傾き $s (= [(C - 1) / (C \cdot V_m)])$ 及び切片 $i (= [1 / (C \cdot V_m)])$ を算出する。

[0198] そして、求められた傾き s 及び切片 i から式（2-1）、式（2-2）に基づき、 V_m 及び C を算出する。更には、 V_m から、式（3）に基づき比表面積 a_{sBET} を算出する（日本ベル株式会社製BELSORP-mini及びBELSORP解析ソフトウェアのマニュアル、第62頁～第66頁参照）。

なお、この窒素BET法は、JIS R 1626-1996「ファインセラミックス粉体の気体吸着BET法による比表面積の測定方法」に準じた測定方法である。

[0199] $V_a = (V_m \cdot C \cdot p) / [(p_0 - p) \{1 + (C - 1) (p / p_0)\}]$ (1)
 $[p / \{V_a (p_0 - p)\}]$

$$= [(C-1) / (C \cdot V_m)] (p/p_0) + [1 / (C \cdot V_m)] \quad (1')$$

$$V_m = 1 / (s + i) \quad (2-1) \quad C = (s/i) + 1 \quad (2-2)$$

$$a_{\text{SBET}} = (V_m \cdot L \cdot \sigma) / 22414 \quad (3)$$

[0200] 但し、

V_a : 吸着量

V_m : 単分子層の吸着量

p : 窒素の平衡時の圧力

p_0 : 窒素の飽和蒸気圧

L : アボガドロ数

σ : 窒素の吸着断面積

である。

[0201] <窒素BET法—細孔容積>

本技術における窒素BET法により細孔容積 V_p を算出する場合、例えば、求められた吸着等温線の吸着データを直線補間し、細孔容積算出相対圧で設定した相対圧での吸着量 V を求める。この吸着量 V から式(4)に基づき細孔容積 V_p を算出することができる(日本ベル株式会社製BELSORP-mini及びBELSORP解析ソフトウェアのマニュアル、第62頁～第65頁参照)。

なお、窒素BET法に基づく細孔容積を、以下、単に『細孔容積』と呼ぶ場合がある。

$$[0202] \quad V_p = (V / 22414) \times (M_g / \rho_g) \quad (4)$$

[0203] 但し、

V : 相対圧での吸着量

M_g : 窒素の分子量

ρ_g : 窒素の密度

である。

[0204] <メソ細孔の孔径>

本技術におけるメソ細孔の孔径は、例えば、B J H法に基づき、その孔径に対する細孔容積変化率から細孔の分布として算出することができる。B J H法は、細孔分布解析法として広く用いられている方法である。

B J H法に基づき細孔分布解析をする場合、まず、「試料」に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより、脱着等温線を求める。そして、求められた脱着等温線に基づき、細孔が吸着分子（例えば窒素）によって満たされた状態から吸着分子が段階的に着脱する際の吸着層の厚さ、及び、その際に生じた孔の内径（コア半径の2倍）を求め、式（5）に基づき細孔半径 r_p を算出し、式（6）に基づき細孔容積を算出する。

そして、細孔半径及び細孔容積から細孔径（ $2 r_p$ ）に対する細孔容積変化率（ $d V_p / d r_p$ ）をプロットすることにより細孔分布曲線が得られる（日本ベル株式会社製BELSORP-mini及びBELSORP解析ソフトウェアのマニュアル、第85頁～第88頁参照）。

[0205] $r_p = t + r_k$ (5)

$$V_{pn} = R_n \cdot d V_n - R_n \cdot d t_n \cdot c \cdot \sum A_{pj} \quad (6)$$

但し、

$$R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} - 1 + d t_n)^2 \quad (7)$$

[0206] ここで、

r_p : 細孔半径

r_k : 細孔半径 r_p の細孔の内壁にその圧力において厚さ t の吸着層が吸着した場合のコア半径（内径／2）

V_{pn} : 窒素の第 n 回目の着脱が生じたときの細孔容積

$d V_n$: そのときの変化量

$d t_n$: 窒素の第 n 回目の着脱が生じたときの吸着層の厚さ t_n の変化量

r_{kn} : その時のコア半径

c : 固定値

r_{pn} : 窒素の第 n 回目の着脱が生じたときの細孔半径である。また、 $\sum A_{pj}$ は、 $j = 1$ から $j = n - 1$ までの細孔の壁面の面積の積算値を表す。

[0207] <マイクロ細孔の孔径>

本技術におけるマイクロ細孔の孔径は、例えば、MP法に基づき、その孔径に対する細孔容積変化率から細孔の分布として算出することができる。MP法により細孔分布解析を行う場合、先ず、「試料」に窒素を吸着させることにより、吸着等温線を求める。そして、この吸着等温線を吸着層の厚さ t に対する細孔容積に変換する(t プロットする)。そして、このプロットの曲率(吸着層の厚さ t の変化量に対する細孔容積の変化量)に基づき細孔分布曲線を得ることができる(日本ベル株式会社製BELSORP-mini及びBELSORP解析ソフトウェアのマニュアル、第72頁～第73頁、第82頁参照)。

[0208] JIS Z 8831-2:2010「粉体(固体)の細孔径分布及び細孔特性-第2部:ガス吸着によるメソ細孔及びマクロ細孔の測定方法」、及び、JIS Z 8831-3:2010「粉体(固体)の細孔径分布及び細孔特性-第3部:ガス吸着によるミクロ細孔の測定方法」に規定された非局在化密度汎関数法(NLDFT法)にあつては、解析ソフトウェアとして、日本ベル株式会社製自動比表面積/細孔分布測定装置「BELSORP-MAX」に付属するソフトウェアを用いる。前提条件としてモデルをシリンダ形状としてカーボンブラック(CB)を仮定し、細孔分布パラメータの分布関数を「no-assumption」とし、得られた分布データにはスムージングを10回施す。

[0209] なお、外部表面積(S_{EXT})値、全細孔容積(V_{total})値、マイクロ孔容積(V_{micro})値の各測定方法については、(1)"Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Seymour Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, Matthias Thommes, Springer Science & Business Media, 2006.; (2)"Introduction to Zeolite Science and Practice", P.A. Jacobs, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Herman van Bekkum, Elsevier, 2001.; (3) "Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies", Francisco J. Sotomayor, Kat

ie A. Cychosz, Matthias Thommes, Acc. Mater. Surf. Res. 2018, Vol.3 (No.2), 34-50, ; (4) 吸着の科学, 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 丸善出版, 2001年;を参考にすることができる。

[0210] 本技術では、以下の構成を取ることでもある。

[1]

植物由来のS i 源である第一S i 源組成物と、A l 源とを少なくとも原料として用いる、S i 及びA l を含む多孔質材料の製造方法。好適には、原料としてさらに第二S i 源組成物を含むことである。また、好適には、前記第一S i 源組成物が、アルカリ処理にて得られたS i 源を含む回収物であり、より好適にはアルカリ抽出にて得られたS i 源を含む回収物であり、当該アルカリ抽出の回収物は、特定のNaOH/S i のモル比に調整されたアルカリ抽出にて得られた回収物であることがさらに好適である。

[2]

前記第一S i 源組成物が、

植物由来の原料を炭化処理後に、S i 源を回収する処理を行い、このときに回収されたS i 源である、[1]記載の多孔質材料の製造方法。

[3]

前記第一S i 源組成物が、ケイ素の含有量が、100g/L以上である、

[1]又は[2]記載の多孔質材料の製造方法。

[4]

前記第一S i 源組成物のS i /A l 組成比が、50～100である、及び／又は、前記多孔質材料のS i /A l 組成比が、1～120である、[1]～[3]のいずれか1項記載の多孔質材料の製造方法。

[5]

前記第二S i 源が、鉱物由来のS i 源及び／又は植物由来のS i 源である、[1]～[4]のいずれか1項記載の多孔質材料の製造方法。

[6]

前記第二S i 源組成物が、植物由来の原料を脱炭処理して得られた処理物

である、〔１〕～〔５〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。

〔７〕

前記第二Ｓｉ源組成物が、植物由来の灰分である、〔１〕～〔６〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。

〔８〕

前記第一Ｓｉ源組成物が、植物由来の原料を炭化处理後に、Ｓｉ源を回収する処理を行い、このときに回収されたＳｉ源であり、かつ、

前記第二Ｓｉ源組成物が、植物由来の灰分である、〔１〕～〔７〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。

〔９〕

さらに有機構造規定剤を原料として用いる、〔１〕～〔８〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。

〔１０〕

植物由来のＳｉ源である第一Ｓｉ源組成物と、前記Ａｌ源との混合物の加熱処理を行う、〔１〕～〔９〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。好適には、前記混合物は、さらに第二Ｓｉ源組成物を含む。

〔１１〕

前記加熱処理が、水熱合成である、〔１０〕記載の多孔質材料の製造方法。

〔１２〕

前記加熱処理が、攪拌・熟成、次いで水熱合成の順である、〔１０〕又は〔１１〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。

〔１３〕

前記第一Ｓｉ源組成物が、シリカを含む植物由来の原料からシリカを除去することで回収される水溶液である、〔１〕～〔１２〕のいずれか１項記載の多孔質材料の製造方法。

〔１４〕

前記多孔質材料が、ゼオライトである、〔１〕～〔１３〕のいずれか１項

記載の多孔質材料の製造方法。

〔15〕

前記植物が、イネ科植物である、〔1〕～〔14〕のいずれか1項記載の多孔質材料の製造方法。

〔16〕

〔1〕～〔15〕のいずれか1項記載の多孔質材料の製造方法にて得られた、多孔質材料。当該多孔質材料は、A型（LTA）、CHA型、ゼオライトX（FAU型）、モルデナイト（MOR）、ベータ型（BEA）、ZSM-5（MFI）、ゼオライトY（FAU型）からなる群から選択される1種又は2種以上が、好ましい。

〔17〕

植物由来の原料を炭化処理後に、Si源を回収する処理を行い、このときに回収されたSi源を含有する、多孔質材料を製造するためのSi源組成物。

実施例

[0211] 以下、試験例、実施例などに基づいて本技術をさらに詳細に説明する。なお、以下に説明する試験例、実施例などは、本技術の代表的な試験例、実施例などの一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が狭く解釈されることはない。

なお、以下の本技術の〔実施例〕での各測定値は、上述した「5. 本技術の各測定方法」にて求めることができる。

[0212] <製造例A：第一Si源組成物／籾殻由来の多孔質炭素材料製造時のシリカ廃液（アルカリ処理）>

植物由来の材料である籾殻（ケイ素含有率約9質量%）を400℃～1400℃にて炭素化した後、水酸化ナトリウムのアルカリで処理することによって、多孔質炭素材料を得た。このアルカリ処理の際に副産物としてシリカ廃液が得られた。このシリカ廃液を、本技術の多孔質材料の製造に用いる原料として使用し、このシリカ廃液を第一Si源組成物として使用した。以下

により詳細に説明する。

[0213] <製造例 A 1>

まず、籾殻に対して、不活性ガス中で加熱処理（予備炭化処理）を施した。予備炭化処理として、具体的には、籾殻を、窒素気流中において 500℃、5 時間、加熱することにより炭化させ、炭化物を得た。なお、このような処理を行うことで、次の炭素化の際に生成されるであろうタール成分を減少あるいは除去することができる。

予備処理後、この炭化物の 10 グラムをアルミナ製の坩堝に入れ、窒素気流中（10 リットル／分）において 5℃／分の昇温速度で 800℃まで昇温させた。そして、800℃で 1 時間、炭素化して、炭素質物質（多孔質炭素材料前駆体）に変換した後、室温まで冷却した。なお、炭素化及び冷却中、窒素ガスを流し続けた。なお、炭化処理の温度制御をすれば、昇温速度は特に制御しなくとも可能である。

次に、この多孔質炭素材料前駆体を、80～100℃の範囲内にて、30 質量％の水酸化ナトリウム水溶液に、一晚（12 時間程度）浸漬し、次いで耐圧容器内にて 100℃1 時間加熱処理することでアルカリ処理を行った後、水を用いて多孔質炭素材料前駆体が pH 7 になるまで洗浄した。このようにして発生したアルカリ処理廃液（pH 13 以上）を回収し、1 日程度、10～30℃程度の常温にて保管した。このアルカリ処理廃液を、本技術に用いるシリカ廃液とした（製造例 A 1 のシリカ廃液）。

なお、多孔質炭素材料前駆体を、80～100℃の範囲内にて、5 質量％の水酸化ナトリウム水溶液に、一晚（12～14 時間程度）浸漬で行い、上述のように洗浄し、アルカリ処理廃液を得、これをシリカ廃液とすることが可能である。

洗浄された炭素質物質（多孔質炭素材料前駆体）を、乾燥し、次いで 90℃水蒸気気流による賦活処理を行い、多孔質炭素材料にした。

[0214] 上記で得られたシリカ廃液は、1 晩静置し、0.1 μm 以下のペーパーフィルター及びグラスフィルターにて濾過し、固液分離を行った。濾過後のシ

リカ廃液を、本技術の第一S i 源組成物として使用した。

濾過後のシリカ廃液は、 $pH = 13.89$ であり、ICP発光分析（ICP発光分析装置：ICPE-9000 島津製作所製）より、Naは 820 g/L 、Siは 245.5 g/L 、 $Si/Na = 0.25$ 、 $Si/Al = 73.34$ であった。なお、炭素は検出されず、濾過により炭素系の材料は除去できたと考えた。

[0215] <製造例B：第二S i 源組成物／籾殻由来のシリカ灰分>

<製造例B 1>

植物由来の材料である籾殻を、空気流速 200 mL/分 で空気を送風しつつ、 500°C 、10時間で焼成し、籾殻のシリカ灰分を得た。このときの収率は、 19.5% であった（製造例B 1）。収率（%）は、（籾殻の灰分／籾殻） $\times 100$ で算出した。

この籾殻のシリカ灰分を、本技術における植物由来の第二S i 源組成物として使用した。

籾殻の灰分は、上記製造例Aと同様のICP発光分析にて、この籾殻のシリカ灰分は、Si（ケイ素） -91.11% 、K（カリウム） -5.15% 、Ca（カルシウム） -1.06% 、Fe（鉄） -0.51% 、P（リン） -0.48% 、その他 -1.69% （Alは 1.0% 以下）であった。

[0216] <製造例B 2-4>

また、上記焼成条件の温度及び時間を「 400°C 、5時間」に代えた以外は、同様して、籾殻の灰分を得、収率は 20% であった（製造例B 2）。

また、上記焼成条件の温度及び時間を「 400°C 、10時間」に代えた以外は、同様して、籾殻の灰分を得、収率は 20% であった（製造例B 3）。

また、上記焼成条件の温度及び時間を「 600°C 、10時間」に代えた以外は、同様して、籾殻の灰分を得、収率は 20% であった（製造例B 4）。

製造例B 1（ 500°C 、10時間）が、製造時間及び収率の観点から、好ましい。

[0217] <製造例B 5>

前記製造例 A 1 の多孔質炭素材料前駆体の製造方法と同様にして、多孔質炭素材料前駆体を得、これを粉殻炭（RHC）とした。この粉殻炭を、さらに、空気流速 300 mL / 分で空気を送風しつつ、550℃、8 時間で焼成し、粉殻のシリカ灰分を得た。

なお、製造例 B 2 - 5 にて得られた粉殻灰は、第一 Si 源組成物としても使用することが可能である。

また、粉殻灰（RHC）のキャラクタリゼーションとして、粉殻灰の TG を測定した。その結果、水：温度 20～150℃、含有率 32.2% であり、炭素系：温度 150～550℃、含有率 24.8% であり、ケイ素系：550～1000℃、含有率 42.0% である。

[0218] <製造例 C：多孔質材料の製造方法>

表 1 に、実施例 1～4 及び比較例 1 の各製造方法の概要を示した。

[0219] [表1]

表 1：本技術の製造方法の概要

No.	無機系 多孔質材料	原料のゲル組成(モル比)	原料 1	熟成工 程	原料 2	水熱合 成
実施 例 1	ZSM-5 (MFI 型)	Si : TPAOH : Al : Na ⁺ : H ₂ O = 1 : 0.25 : 0.1 : 0.1 : 10	廃液、 灰、 TPAOH	80℃で 24 時間	Al(NO ₃) ₃	170℃で 24 時間
比較 例 1	ZSM-5 (MFI 型)	TEOS : TPAOH : Al : Na ⁺ : H ₂ O = 1 : 0.25 : 0.04 : 0.1 : 8.3 ~100	TEOS、 水、 TPAOH	80℃で 24 時間	Al(NO ₃) ₃	170℃で 24 時間
実施 例 2	モルデナイト (mordenite)	Si : Al : Na ⁺ : H ₂ O = 1 : 0.1 : 0.4 : 25	廃液、 灰、 NaAlO ₂	80℃で 24 時間	なし	170℃で 24 時間
実施 例 3	ZSM-5 (MFI 型)	Si : Al : Na ⁺ : H ₂ O = 1 : 0.067 : 0.4 : 25	廃液、 灰、 NaAlO ₂	80℃で 24 時間	なし	170℃で 24 時間
実施 例 4	ゼオライト A (LTA 型)	Si : Al : Na ⁺ : H ₂ O = 1 : 1 : 6 : 150	廃液、 灰、 NaAlO ₂	なし	なし	120℃で 48 時間

[0220] Si 源組成物の調製前に、シリカ廃液の H₂O と Si、Na などの組成と、シリカ灰分の Si / Na などの組成をそれぞれ ICP 分析で確認し、シリカ廃液とシリカ灰分などの多孔質材料の原料を混合し、目的とするモル組成となるゲルを調整した。具体的には、上記で得られた、シリカ廃液（上記製造例 A 1）に、粉殻の灰分（上記製造例 B 1）を添加し、植物由来の Si 源組成物を調製した。

このS i 源組成物の原料に、さらにA l 源組成物を添加し、多孔質材料の原料とした。このとき、シリカ廃液中に水が含まれるため、特に水を配合しなくとも多孔質材料を製造することができたが、原料のゲル組成の各モル比を調整するために適宜水を添加した。

最終的に所定のゲル組成（モル比）になるように、第一S i 源組成物（第一S i 源溶液）、第二S i 源組成物と、A l 源とを、調製して、多孔質材料の原料を得た。

この際に、適宜、有機構造規定剤を使用した。

植物由来のS i 源組成物を使用することで、有機構造規定剤（OSDA : Organic Structure -Directing -Agent）を使用しても、使用しなくとも、シリカ系の多孔質材料を製造することができた。

[0221] <実施例1：植物由来のS i 源組成物を用いたMF I 型ゼオライトの合成>

実施例1の原料として、上記製造例A1のシリカ廃液及び上記製造例B1のシリカ粉殻灰分と、有機構造規定剤（OSDA : TPAOH）と、水と、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ とを使用して、最終的な原料組成物中のゲル組成（モル比）が、 $Si : TPAOH : Al : Na^+ : H_2O = 1 : 0.25 : 0.1 : 0.1 : 10$ となるように調製した。このとき、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ は、熟成後で、水熱合成前に、原料組成物に導入した。

[0222] 上記製造例A1のシリカ廃液及び上記製造例B1のシリカ粉殻灰分と、有機構造規定剤（OSDA : TPAOH）と、水とを、オートクレーブ容器（内側がテフロン（登録商標）で外側がSUSカバーからなる密封した容器）に入れて混合し、原料組成物a1を調製した。オートクレーブ容器内（密封状態）で、原料組成物a1を、回転攪拌しながら80℃で24時間熟成した。その後、原料組成物a1に、原料a2として $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ をさらに導入し、最終的な原料組成物Aを調製した。この原料組成物Aを、オートクレーブ容器内（密封状態）で、170℃で24時間水熱合成させた。この反応でできたものをZSM-5-A s madeとした。

その後、大気下中で550℃で10時間反応させ、余剰の水やOSDAを蒸発させることで、実施例1のNa-ZSM-5を得た。その後、2.5Mの NH_4NO_3 （硝酸アンモニウム）を用いてイオン交換することによって、実施例1のゼオライトを得た。このゼオライトは、XRDなどにて、H-ZSM-5（MFI型）であった。

[0223] <比較例1：鉱物系のシリカ源を用いたゼオライトの合成>

比較例1の原料として、以下のようなSi源、Al源、水、有機構造規定剤を使用し、最終的な原料組成物中のゲル組成（モル比）が、TEOS : TPAOH : Al : Na^+ : H_2O = 1 : 0.25 : 0.04 : 0.1 : 8.3~100となるように、調製した。なお、Si源として、鉱物系のシリカで、市販品として入手可能なテトラエトキシシラン（TEOS）を使用した。

テトラエトキシシラン（TEOS）と、有機構造規定剤（OSDA : TPAOH）と、水とを、オートクレーブ容器に入れて混合し、原料組成物b1を調製した。オートクレーブ容器内（密封状態）で、原料組成物b1を、回転攪拌しながら80℃で24時間熟成した。

その後、原料組成物b1に、原料b2として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をさらに導入し、最終的な原料組成物Bを調製した。この原料組成物Bを、オートクレーブ容器内（密封状態）で、170℃で24時間水熱合成させた（この反応でできたものをZSM-5-As madeとする。）。

その後大気下中で550℃で10時間反応させ、余剰の水やOSDAを蒸発させることで、比較例1のNa-ZSM-5を得た。その後2.5Mの NH_4NO_3 （硝酸アンモニウム）とイオン交換することによって、比較例1のゼオライトを得た。このゼオライトは、XRDなどにて、H-ZSM-5（MFI型）であった。

[0224] <実施例2：植物由来のSi源組成物を用いた、OSDA無しのゼオライト合成>

実施例2の原料として、上記製造例A1のシリカ廃液及び上記製造例B1

のシリカ粉殻灰分と、水と、 NaAlO_2 とを使用して、最終的な原料組成物中のゲル組成（モル比）が、 $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na}^+ : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.1 : 0.4 : 25$ となるように、調製した。なお、実施例2では、有機構造規定剤（OSDA : TPAOH）を使用しなかった。

[0225] 上記製造例A1のシリカ廃液及び上記製造例B1のシリカ粉殻灰分と、 NaAlO_2 と、水とを、オートクレーブ容器（内側がテフロン（登録商標）で外側がSUSカバーからなる）に入れて混合し、原料組成物Cを調製した。この原料組成物Cを、オートクレーブ容器内（密封状態）で、回転攪拌しながら 80°C で24時間熟成した。その後、この原料組成物Cを、オートクレーブ容器内（密封状態）で、 170°C で24時間水熱合成させ、その後2.5Mの NH_4NO_3 （硝酸アンモニウム）水溶液中にてイオン交換することによって、実施例2のゼオライトを得た。このゼオライトは、XRDなどにて、モルデナイト（mordenite）であった。

[0226] <実施例3：植物由来のSi源組成物を用いたMFI型ゼオライトの合成>
実施例3の原料として、上記製造例A1のシリカ廃液及び上記製造例B1のシリカ粉殻灰分と、水と、 NaAlO_2 とを使用して、最終的な原料組成物中のゲル組成（モル比）が、 $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na}^+ : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.067 : 0.4 : 25$ となるように調製した。なお、実施例3では、有機構造規定剤（OSDA : TPAOH）を使用しなかった。

[0227] 上記製造例A1のシリカ廃液及び上記製造例B1のシリカ粉殻灰分と、 NaAlO_2 と、水とを、オートクレーブ容器に入れて混合し、原料組成物Dを調製した。

この原料組成物Dを、オートクレーブ容器内（密封状態）で、回転攪拌しながら 80°C で24時間熟成した。熟成後、オートクレーブ容器内（密封状態）で、 170°C で24時間水熱合成させた。水熱合成後、2.5Mの NH_4NO_3 （硝酸アンモニウム）水溶液中にてイオン交換することによって、実施例3のゼオライトを得た。このゼオライトは、XRDなどにて、ZSM

－ 5（MF I 型）であった。

[0228] ＜実施例 4：植物由来の Si 源組成物を用いた LTA 型ゼオライトの合成＞

実施例 4 の原料として、上記製造例 A 1 のシリカ廃液及び上記製造例 B 1 のシリカ粉殻灰分と、水と、 NaAlO_2 とを使用して、最終的な原料組成物中のゲル組成（モル比）が、 $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na}^+ : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6 : 150$ となるように、調製した。なお、実施例 4 では、有機構造規定剤（OSDA：TPAOH）を使用しなかった。

[0229] 上記製造例 A 1 のシリカ廃液及び上記製造例 B 1 のシリカ粉殻灰分と、 NaAlO_2 と水とを、オートクレーブ容器に入れて混合し、原料組成物 E を調製した。

この原料組成物 E を、オートクレーブ容器内（密封状態）で、回転攪拌しながら 120°C で 48 時間水熱合成させた。水熱合成後、さらに洗浄・乾燥し、大気下 550°C で 10 時間焼成させることで、実施例 4 のゼオライトを得た。このゼオライトは、XRD などにて、ゼオライト A（LTA 型）であった。この実施例 4 のゼオライトは、一辺約 $3\ \mu\text{m}$ の立法形状のゼオライトであった。

[0230] ＜実施例 1 及び比較例 1＞

実施例 1 のゼオライトは、従来の鉱物系由来のゼオライトとは、ゼオライト合成工程はほぼ同じであるが、原料の由来が大きく異なることとなることに特徴がある。

実施例 1 及び比較例 1 のゼオライトの XRD の結果を図 1 に示す。両者ともに、MF I 相が見られることから、実施例 1 及び比較例 1 のゼオライトは MF I 型であった。これにより、植物由来の Si 源（具体的には、植物由来のシリカ廃液及び植物由来のシリカ灰分）を用いても、MF I 型ゼオライトを合成することができることを示す。さらに、比較例 1 のような鉱物系シリカは約 1000°C で製造するため、鉱物系シリカの製造エネルギーは非常に高い。一方で、実施例 1 の植物由来のシリカは、廃棄すべき副産物を有効利用できており、また、 $500^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で製造できるため、製造エ

エネルギーは低いといえる。

[0231] さらに、実施例 1 及び比較例 1 のゼオライトの吸着等温線を図 2 に示す。

図 2 より、実施例 1 のゼオライトの孔は、比較例 1 のゼオライトの孔よりも、非常に大きい傾向にある。両者は同じ MF I 型のゼオライトであるが、植物由来の Si 源を用いた MF I 型ゼオライトは、鉱物系の Si 源を用いた MF I 型ゼオライトよりも、孔が大きいことから、従来の鉱物系原料にて製造されたゼオライトとは違う特徴を有すると考える。

また植物由来の Si 源（好適には、植物由来のシリカ廃液）は、新たな特徴や機能を有するゼオライトを製造する際の原料として有望であると考え

[0232] <実施例 1 ～ 4 >

本技術の無機系多孔質材料の製造方法において、植物由来の Si 源（好適に、植物由来のシリカ廃液）は、製造エネルギーを低減できるので、好ましい。

さらに、実施例 1 ～ 4 のように、植物由来のシリカ廃液及び／又は植物由来の灰分を原料として用いた場合、有機構造規定剤を用いてなくとも、ゼオライトを製造できるという良好な利点を有する。

また、植物由来のシリカ廃液を第一 Si 源として用いた場合、他の Si 源や Al 源、水量などを利用することで、幅広い種類のゼオライトを適宜製造することができる。

本技術の製造方法では、ゲル組成の Si / Al（モル比）及び水の量比を調整することにより、MF I 型ゼオライト、LTA 型ゼオライト、モルデナイトなど幅広い種類のゼオライトを適宜製造することができる（図 1 ～ 図 7 参照）。

[0233] 表 2 には、原料における Si/Al (gel)、と、得られた多孔質材料における Si/Al (product)、窒素 BET 法による比表面積の (S_{BET}) 値、窒素吸着評価データを t-プロット法で解析した外部表面積 (S_{EXT}) 値、BET 法から求めた全細孔容積 (V_{total}) 値、窒素吸着評価データを t-プロット法で解析した

マイクロ孔容積 (V_{micro}) 値を示す。

なお、窒素吸着評価データを t - プロット法で解析した外部表面積 (S_{EXT}) 値は、「吸着の科学；近藤精一，石川達雄，安部郁夫；丸善出版，2001年，48～50ページ」を参照して測定することができる。また、BET法から求めた全細孔容積 (V_{total}) 値は、窒素BET法から V_{total} が求めることができる。また、窒素吸着評価データを t - プロット法で解析したマイクロ孔容積 (V_{micro}) 値は、「吸着の科学；近藤精一，石川達雄，安部郁夫；丸善出版，2001年，48～50ページ」を参照して測定することができる。

[0234] 表2に示すように、MFI型ゼオライト（実施例1及び3）は、Si/Al (product) (質量比) が10～20、(S_{BET}) 値が100～450 m^2/g 、(S_{EXT}) 値40～310 m^2/g 、(V_{total}) 値0.1～0.9 cm^3/g であり、(V_{micro}) 値0.2～0.9 cm^3/g の範囲内であった。

また、モルデナイト（実施例2）は、Si/Al (product) (質量比) が10～20、(S_{BET}) 値が100～300 m^2/g 、(S_{EXT}) 値が10～50 m^2/g 、(V_{total}) 値0.1～0.5 cm^3/g 、(V_{micro}) 値0.05～0.2 cm^3/g の範囲内であった。

またLTA型ゼオライト（実施例4）は、Si/Al (product) (質量比) が0.1～1.5の範囲内であった。

[0235] このようなことから、本技術は、

平均粒子径が50 nm以上（MFI型の場合、50～500 nmが好適）であり、

窒素BET法による比表面積の (S_{BET}) 値が100～450 m^2/g であり、

窒素吸着評価データを t - プロット法で解析した外部表面積 (S_{EXT}) 値が20～400 m^2/g であり、

BET法から求めた全細孔容積 (V_{total}) 値が、0.1～1.0 cm^3/g であり、

窒素吸着評価データを t - プロット法で解析したマイクロ孔容積 (V_{micro}) 値

が $0.01 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、ゼオライトを製造することができる。

[0236] [表2]

表2: 実施例1～4及び比較例1のゼオライト

	Si/Al (gel)	Si/Al (product)	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{EXT}^b ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{Total}^a ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro}^b ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
実施例1	10	13.7 (モル比) 14.2 (質量比)	405.8	305.5	0.81	0.05
実施例2	10	14.9 (モル比) 15.5 (質量比)	267.5	35.4	0.22	0.1
実施例3	15	17.6 (モル比) 18.3 (質量比)	111.2	54.4	0.2	0.02
比較例1	25	25.2 (モル比) 26.2 (質量比)	315.2	106.9	0.46	0.15
実施例4	1	1.1 (モル比) 1.1 (質量比)	未測定	未測定	未測定	未測定

a) By Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation.

b) By the t-plot method.

Si/Al (gel): 原料となるゲルのケイ素とアルミニウムのモル比

Si/Al (product): 完成した材料のゲルのケイ素とアルミニウムのモル比

[0237] <製造例D: アルカリ抽出にて得られたSi源を含む回収物の製造>

前記製造例A1に記載の多孔質炭素材料前駆体の製造方法と同様にして、アルカリ抽出に用いる多孔質炭素材料前駆体を得、これを、以下、粉殻炭 (RHC) という。

<製造例D1-3: アルカリ抽出液 (ES-1、ES-2、ES-3)>

製造例D1として、粉殻炭 25 g に対し、水 (H_2O) 5 g を添加し、この粉殻炭を含むアルカリ溶液を NaOH/Si のモル比が、0.5 になるように調整し、調整された粉殻炭を含むアルカリ溶液を、 80°C 、24 時間攪拌してシリカの抽出を行い、その後濾過してシリカ抽出液 (ES-1) を得た。

製造例D2として、粉殻炭を含むアルカリ溶液を NaOH/Si のモル比が1になるように調整した以外は上記シリカ抽出液 (ES-1) と同様にして、シリカ抽出液 (ES-2) を得た。

製造例D3として、粉殻炭を含むアルカリ溶液を NaOH/fSi のモル比が3になるように調整した以外は上記シリカ抽出液 (ES-1) と同様にして、シリカ抽出液 (ES-3) を得た。

これらを、アルカリ抽出にて得られたSi源を含む回収物 (それぞれ、E

S-1、ES-2、ES-3)とし、第一Si源組成物として使用した。

この「NaOH/Si」のSi量は、TG（熱重量分析）による重量残渣（42%）×90%（籾殻灰のSi含有量率）によって算出した。

TGは、Rigaku Thermo plus EVO IIを用いて測定した。

籾殻灰のSi含有量率は、籾殻を、製造例B1と同様の条件にて、籾殻灰とし、製造例B1と同様にICP発光分析にて測定した。

[0238] [表3]

表 3	アルカリ抽出物		
	ES-1	ES-2	ES-3
NaOH/Siモル比（理論比）	0.5	1	3
Si測定濃度 ^a [mol/L] (g/L)	0.958 (26.92g/L)	1.23 (34.56g/L)	1.27 (35.69g/L)
Na測定濃度 ^b [mol/L] (g/L)	0.525 (12.02g/L)	1.00 (22.90g/L)	2.45 (56.12g/L)
Na/Si測定比 (質量/質量比)	0.549 (0.446質量比)	0.815 (0.663質量比)	1.93 (1.572質量比)
Si/Na組成比 (質量/質量)	2.242	1.508	0.636
抽出効率 ^c [%]	79.8	103	106
a: ICP-AESによる測定。b: AASによる測定。c: Si理論濃度を1.20mol/Lと算出。 Si原子量28.1g、Na原子量22.9として(g/L)を算出。			

[0239] <実施例5及び6: LTA型ゼオライトの合成>

上記<製造例D>で得られたアルカリ抽出液（ES-3）を、原料である第一Si源組成物として用いて、LTA型ゼオライトの合成を行った。

実施例5では、原料のゲル組成（モル比）がSi:Al:Na:H₂O=1:2:1.93:45になるように、第一Si源組成物であるアルカリ抽出液（ES-3）に、Al源であるAl(OH)₃を添加し、多孔質材料の原料を得た。この多孔質材料の原料を、室温（20～30℃）にて2時間攪拌した後、大気下にて、90℃24時間にて水熱合成を静置状態にて行い、その後濾過し、室温にて水およびエタノールで洗浄し、100℃にて乾燥して、ゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例5のゼオライトとした。

実施例6では、原料のゲル組成（モル比）がSi:Al:Na:H₂O=1

: 2 : 1, 93 : 55 になるように、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液 (ES-3) に、水と Al 源である Al (OH) 3 を添加した以外は、実施例 5 と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 6 のゼオライトとした。

なお、X線回折法 (XRD)、ICP分析 (ICP-AES)、原子吸光分析 (AAS) は、<5. 本技術の各測定方法>にて行った。

[0240] これら実施例 5 及び実施例 6 のゼオライトの XRD の結果を図 8 に示し、図 8 の LTA は実施例 5 のゼオライトであり、LTA-3 は実施例 5 のゼオライトであり、LTA-4 は実施例 6 のゼオライトである。図 9 の左側に実施例 5 のゼオライト (LTA-3)、右側に実施例 6 のゼオライト (LTA-4) の SEM 写真を示す。図 8 の実施例 5 のゼオライト (LTA-3)、黒丸部分は SOD がわずかながら見られたが、実施例 6 のゼオライト (LTA-4) は純相の LTA 型ゼオライトであった。

図 9 に示すように、実施例 5 のゼオライト (LTA-3)、右側に実施例 6 のゼオライト (LTA-4) とともに、LTA 結晶が観察され、これらの平均粒子径は 1 ~ 2 μm であった。

さらに、実施例 5 のゼオライト (LTA-3)、右側に実施例 6 のゼオライト (LTA-4) のそれぞれの Si / Al は、0.88、0.90 であり、1 未満であったことは、非晶質なアルミナの存在が原因と考えられた。なお、この Si / Al は、ICP-AES 分析にて測定した。

[0241] このことから、アルカリ抽出液である ES-3 の第一 Si 源組成物と Al 源を原料として用い、ゲル組成比を調整することで、LTA 型ゼオライトの合成に成功した。このアルカリ抽出液を原料として用いることで、実施例 4 のゼオライトのようにさらに第二 Si 源組成物を原料として用いなくともよくなり、また実施例 4 のように焼成を行わなくとも LTA 型ゼオライトを得ることができた。

さらに、植物由来の第一 Si 源組成物を原料として用いる場合には、合成ゲルの Si / Al 比、H₂O 量が LTA 型ゼオライトの生成に影響すること

が確認できた。さらに、LTAのSi/Al比が、約0.89であり、この比は残留するAl(OH)₃による影響と考えている。

[0242] <実施例7～10：CHA型ゼオライトの合成>

上記<製造例D>で得られたアルカリ抽出液(ES-1)を、原料である第一Si源組成物として用いて、CHA型ゼオライトの合成を行った。このとき、下記の実施例7～10のゼオライトを合成するときに、有機構造規定剤(OSDA)の添加する場合添加しない場合の両方を行った。

下記の実施例7～10のゼオライトを合成するときに、水熱合成前の多孔質材料の原料(液)の質量に対し、CHA型ゼオライトの種結晶20wt%になるように添加した。この種結晶は、・・・文献に従って合成されたものを使用した。合成したときの収率は、 $\left[\frac{\text{回収された固体の質量}}{\text{Al源及びアルカリ金属源を含む水溶液に、投入した(種結晶の質量+SiO}_2\text{の質量+Al}_2\text{O}_3\text{の質量)}} \right] \times 100 (\%)$ にて求めた。このSiO₂とAl₂O₃は、アルカリ抽出液(ES-1)中のSiO₂とAl₂O₃である。

[0243] 実施例7では、原料のゲル組成(モル比)がSi:Al:Na:K:H₂O=1:0.05:0.6:0.1:100になるように、Al源であるAl(OH)₃、アルカリ金属源であるNaOH及びKOH、並びに水を含むAl源及びアルカリ金属源を含む水溶液に、第一Si源組成物であるアルカリ抽出液(ES-1)を添加し、多孔質材料の原料を得た。この多孔質材料の原料を、室温(20～30℃)にて2時間攪拌した後、CHA型ゼオライトの種結晶を添加し混合した後に、大気下にて、150℃72時間にて水熱合成を行い、その後濾過し、水及びエタノールにて洗浄し、100℃にて乾燥して、ゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例7のゼオライトとした。

[0244] 実施例8では、原料のゲル組成(モル比)がSi:Al:Na:K:H₂O=1:0.05:0.8:0.1:100になるように、Al源であるAl(OH)₃、アルカリ金属源であるNaOH及びKOH、並びに水を含むAl源及びアルカリ金属源を含む水溶液に、第一Si源組成物であるアルカリ抽出液(ES-1)を添加した以外は、実施例7と同様にしてゼオライトを合

成し、このゼオライトを実施例8のゼオライトとした。

[0245] また、実施例9では、水熱合成の温度を160℃にした以外は実施例7と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例9のゼオライトとした。

また、実施例10では、水熱合成の温度を160℃にした以外は、実施例8と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例10のゼオライトとした。

なお、X線回折法(XRD)、ICP分析(ICP-AES)、原子吸光分析(AAS)は、<5. 本技術の各測定方法>にて行った。

[0246] これら実施例7～10のゼオライトのXRDの結果、これら全てCHA型ゼオライトが合成されていることを確認でき、これらの収率を、求めた。

実施例7のゼオライト(CHA-1)は、CHA型その他、モルデナイト(MOR型)が含まれており、収率43%であった。

実施例8のゼオライト(CHA-2)は、CHA型のゼオライトであり、収率28%であった。

実施例9のゼオライト(CHA-3)は、CHA型その他、モルデナイト(MOR型)が含まれており、収率38%であった。この実施例9のNaのモル比0.8のときに、OSDAフリーでも、CHA型ゼオライトを合成することができた。

実施例10のゼオライト(CHA-4)は、CHA型のゼオライトであり、収率28%であった。この実施例10のNaのモル比0.8のときに、OSDAフリーでも、CHA型ゼオライトを合成することができた。

[0247] <実施例11～14：CHA型ゼオライトの合成>

上記得られたアルカリ抽出液(ES-1)を、原料である第一Si源組成物として用いて、CHA型ゼオライトの合成を行った。このとき、Naのモル比0.8に固定し、Alのモル比を0.1又は0.2に変更した以外は、上記<実施例7～10：CHA型ゼオライトの合成>と同様にして、実施例11～14のゼオライトを合成した。この合成のとき有機構造規定剤(OSDA

）を添加しなかった。

[0248] 実施例 11 では、原料のゲル組成（モル比）が $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{K} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.1 : 0.8 : 0.1 : 100$ になるように、Al 源である $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、アルカリ金属源である NaOH 及び KOH 、並びに水を含む Al 源及びアルカリ金属源を含む水溶液に、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（ES-1）を添加した以外は、実施例 7 と同様にしてゼオライトを合成（水熱温度 150°C ）し、このゼオライトを実施例 11 のゼオライトとした。

[0249] 実施例 12 では、原料のゲル組成（モル比）が $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{K} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.1 : 0.8 : 0.2 : 100$ になるように、Al 源である $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、アルカリ金属源である NaOH 及び KOH 、並びに水を含む Al 源及びアルカリ金属源を含む水溶液に、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（ES-1）を添加した以外は、実施例 11 と同様にしてゼオライトを合成（水熱温度 150°C ）し、このゼオライトを実施例 11 のゼオライトとした。

[0250] また、実施例 13 では、水熱合成の温度を 160°C にした以外は実施例 11 と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 13 のゼオライトとした。

また、実施例 14 では、水熱合成の温度を 160°C にした以外は、実施例 12 と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 14 のゼオライトとした。

なお、X線回折法（XRD）、ICP分析（ICP-AES）、原子吸光分析（AAS）は、＜5. 本技術の各測定方法＞にて行った。

[0251] これら実施例 11～14 の各ゼオライトの XRD の結果を図 10 に示し、図 10 の Seed-CHA は CHA 型ゼオライトの種結晶であり、CHA-5 は実施例 11 のゼオライトであり、CHA-6 は実施例 12 のゼオライトであり、CHA-7 は実施例 13 のゼオライトであり、CHA-8 は実施例 14 のゼオライトである。図 11 の左側上に CHA-5 に実施例 11 のゼオ

ライト（CHA型）、右側上にCHA-6に実施例12のゼオライト（CHA型）、左側下にCHA-7に実施例13のゼオライト（CHA型）、右側下にCHA-8に実施例14のゼオライト（CHA型）の各SEM写真を示す。

[0252] X線回折法（XRD）において、図8の実施例11～14のゼオライト（CHA-5、CHA-6、CHA-7、及びCHA-8）は、不純相となるMOR型ゼオライトは観察されず、単相のCHA型ゼオライトと認められた。上記で得られたアルカリ抽出液から、CHA型ゼオライトのOSDAフリー合成を行うことができた。実施例11のCHA型ゼオライトの収率は55%、実施例12のCHA型ゼオライトの収率は、87%、実施例13のゼオライトの収率は51%、実施例14のゼオライトの収率は87%であり、Naのモル比0.8に固定し、Alのモル比を0.1、0.2と増加させることで、収率を増加させることができたが、一方で結晶化度が低下した。また、合成温度は収率と結晶化度にほとんど影響を与えないことが確認できた。

[0253] 図11に示すように、実施11～14のゼオライトは、ナノ粒子からできた皿状二次粒子（平均粒子径2～4 μm）が観察されたAlのモル比が0.1である実施例11のゼオライト（CHA-5）及び実施例13のゼオライト（CHA-7）ではややMOR型ゼオライト（針状粒子）が微量の観察されたが、Alのモル比が0.2では、実施例12のゼオライト（CHA-6）及び実施例14のゼオライト（CHA-8）では、MOR型ゼオライト（針状粒子）は観察されず、単相のCHA型ゼオライトが認められた。

さらに、実施例11のCHA型ゼオライト（CHA-5）、実施例12のCHA型ゼオライト（CHA-6）、実施例13のCHA型ゼオライト（CHA-7）であり、実施例14のCHA型ゼオライト（CHA-8）でのそれぞれのSi/Alは、3.93、3.26、3.79、3.25であった。なお、このSi/Alは、ICP-AES分析にて測定した。

[0254] <製造例E：アルカリ抽出にて得られたSi源を含む回収物のキャラクターゼーション>

前記製造例 A 1 に記載の多孔質炭素材料前駆体の製造方法と同様にして、アルカリ抽出に用いる多孔質炭素材料前駆体を得、これを、以下、籾殻炭（RHC）という。

＜製造例 E 1～4：アルカリ抽出液＞

製造例 E 1～4 として、籾殻炭 25 g に対し、水（H₂O） 5 g を添加した原料を 4 つ準備し、籾殻炭を含むアルカリ溶液 4 つを、それぞれ、NaOH/Si のモル比が、1、2、3、4 になるように調整し、調整された籾殻炭を含むアルカリ溶液 4 つを、80℃、24 時間攪拌してシリカの抽出を行い、その後濾過してシリカ抽出液 Z-1～Z-4 を得た。この「NaOH/Si」の Si 量、籾殻灰の Si 含有量率などは、上記＜製造例 D＞と同様にして、算出した。

これら各アルカリ抽出液の結果を、表 4 に示した。

籾殻灰からの Si 源抽出を、NaOH/Si のモル比（理論比）＝1～4 に調整して行った結果、NaOH の使用量が多いほど、抽出液の色が濃くなる傾向にあった。Si 濃度や Si 抽出効率、NaOH 使用量にかかわらず、同程度で 86% 程度あった。

[0255] [表4]

表 4	アルカリ抽出液			
	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
NaOH/Si モル比 理論比（計算）	1	2	3	4
Si 理論濃度 [mol/L]	1.2	1.2	1.2	1.2
Si 測定濃度 ^a [mol/L] (g/L)	1.02 (28.66g/L)	1.04 (29.22g/L)	1.02 (28.66g/L)	1.03 (28.94g/L)
Si 抽出効率 ^c [%]	85.4	87.2	85.7	86.3
a：ICP-AES による測定。b：AAS による測定。 Si 原子量 28.1g、Na 原子量 22.9 として (g/L) を算出。				

[0256] ＜実施例 15～18：LTA 型ゼオライト及び FAU 型ゼオライト＞

上記＜製造例 E＞で得られたアルカリ抽出液（Z-1～Z-4）を、原料である第一 Si 源組成物として用いて、ゼオライトの合成を行った。なお、X 線回折法（XRD）、ICP 分析（ICP-AES）、原子吸光分析（A

A s) は、＜5. 本技術の各測定方法＞にて行った。

[0257] 実施例 15 では、原料のゲル組成（モル比）が $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 3 : 55$ になるように、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（Z-3）に、Al 源である $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加し、多孔質材料の原料を得た。この多孔質材料の原料を、室温（20～30℃）にて 2 時間攪拌した後、大気下にて、90℃ 24 時間にて水熱合成を静置状態にて行い、その後濾過し、水およびエタノールにて洗浄し、100℃にて乾燥して、ゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 15 のゼオライトとした。

実施例 16 では、原料のゲル組成（モル比）が $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : (2/3) : 3 : 55$ になるように、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（Z-3）に、水と Al 源である $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加した以外は、実施例 5 と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 16 のゼオライトとした。

[0258] 実施例 17 では、原料のゲル組成（モル比）が $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4 : 55$ になるように、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（Z-4）に、Al 源である $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加し、多孔質材料の原料を得た。この多孔質材料の原料を、室温（20～30℃）にて 2 時間攪拌した後、大気下にて、90℃ 24 時間にて水熱合成を静置状態にて行い、その後濾過し、水およびエタノールにて洗浄し、100℃にて乾燥して、ゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 17 のゼオライトとした。

実施例 18 では、原料のゲル組成（モル比）が $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : (2/3) : 3 : 55$ になるように、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（Z-4）に、水と Al 源である $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加した以外は、実施例 5 と同様にしてゼオライトを合成し、このゼオライトを実施例 18 のゼオライトとした。

[0259] なお、第一 Si 源組成物であるアルカリ抽出液（Z-1）とアルカリ抽出液（Z-2）を原料として用いた場合、Al 源添加により Si/Al 比を調整しても、生成物は非晶質が主であり、 NaOH/Si のモル比＝3～4 の

アルカリ抽出液（Z-3）及びアルカリ抽出液（Z-4）を用いた方が、LTA型ゼオライト及びFAU型ゼオライトをより効率よく製造することができることが確認された。また、籾殻炭からのアルカリ抽出を液原料である第一Si源組成物として用いてゼオライトを製造する場合には、アルカリ抽出液を得る際に使用するNa濃度を一定量以上にしておくことが望ましいと考えた。具体的には、アルカリ抽出液中のNaOH/Siのモル比が3以上になるように、籾殻炭をアルカリ処理することが望ましく、このアルカリ処理では、NaOH/Si理論比の調整を用いて行うことがより望ましいと考えた。

[0260] 図12には、上段（Z-3-1.5）に実施例16のゼオライト（FAU型）、下段（Z-3-0.5）に実施例15のゼオライト（LTA型）の各XRDの図を示す。なお上段の*は、ゼオライトNaP（GIS型）のパターンを示す。

また、図13には、上段（Z-3-1.5）に実施例16のゼオライト（FAU型）、下段（Z-3-0.5）に実施例15のゼオライト（LTA型）のSEM写真を示す。

NaOH/Siのモル比=3のアルカリ抽出液（Z-3）を原料として用い、Al源にてSi/Al比を0.5に調整した場合に、ゼオライトA（LTA型）を得ることができ（実施例15）、Al源にてSi/Al比を1.5に調整した場合に、ゼオライトX（FAU型）を得ることができた（実施例16）。このようにNaOH/Siのモル比を3に設定した実施例15及び実施例16にて、それぞれ、ほぼ純粋なゼオライト（LTA型とFAU型）を得ることができていることが確認できた。

また、ゼオライトの生成には、一定以上のNaが必要であると考えられた。また、実施例16のゼオライトには、微量のゼオライトNaP（GIS型）が含まれることが確認され、これはアルカリ抽出液を用いることでGIS型ゼオライトを製造できることを示唆する。

[0261] 図14には、上段（Z-4-1.5）に実施例17のゼオライト（FAU

型)、下段(Z-4-0.5)に実施例18のゼオライト(LTA型)の各XRDの図を示す。なお、上段の*は、ゼオライトNaP(GIS型)のパターンを示す。上段及び下段の◇は、ソーダライト(SOD型)のパターンを示す。

図15には、上段(Z-4-1.5)に実施例18のゼオライト(FAU型)、下段(Z-3-0.5)に実施例15のゼオライト(LTA型)のSEM写真を示す。

NaOH/Siのモル比=4のアルカリ抽出液(Z-4)を原料として用い、Al源にてSi/Al比を0.5に調整した場合に、ゼオライトA(LTA型)を得ることができ(実施例17)、Al源にてSi/Al比を1.5に調整した場合に、ゼオライトX(FAU型)を得ることができた(実施例18)。このようにNaOH/Siのモル比を4に設定した実施例17及び実施例18にて、それぞれ、ソーダライト(SOD型)の生成も見られたため、これは塩基濃度が濃すぎたためと考え、このアルカリ濃度を下げた方が、純粋なゼオライトLTA型及びFAU型を製造しやすいと考えた。実施例18のゼオライトには、微量のゼオライトNaP(GIS型)が含まれることが確認され、これはアルカリ抽出液を用いることでGIS型ゼオライトを製造できることを示唆する。

[0262] 実施例15～18によると、籾殻炭からのアルカリ抽出液を原料である第一Si源組成物として用いて生成されるゼオライト構造が仕込み時のゲル組成のSi/Alモル比に依拠すると考えた。Si/Alモル比が0.5の場合には、ゼオライトA(LTA型)が生成しやすく、Si/Alモル比が1.5の場合には、ゼオライトX(FAU型)が生成しやすいことが確認できた。