

## ゼオライトを秒速で合成 ～ゼオライトの合成時間を 1/1000 以下に短縮～

### 1. 発表者：

脇原 徹（東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 准教授）  
大久保 達也（東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆石油化学触媒として広く用いられるゼオライトの超高速合成技術（二液混合型流通合成システム）の開発に成功した。
- ◆これにより、今まで数時間～数日要していたゼオライトの合成を数秒で達成した。
- ◆ゼオライトを低コストおよび高効率で合成することができるようになり、化学工業プロセスの変革に貢献されることが期待される。

### 3. 発表概要：

石油の接触分解やイオン交換材、吸着材、水エタノール分離膜などに用いられるゼオライト（注1）は、化学工業プロセスでは重要な役割を担っている。このゼオライトを工業的に利用するためには水熱合成（注2）が必要で、一般的に数時間～数日かかる。これが量産の際の大きな壁となっているため、合成時間の短縮化に関する技術開発は重要である。東京大学大学院工学系研究科の脇原徹准教授・大久保達也教授らはこれまでの一連の研究において、ゼオライトの結晶化操作を適切に行うことで、ゼオライトの高速合成が可能であることを示してきた（図1）。しかし、これまでの研究では最速でも数分～10分程度の水熱合成時間が必要であり（これでも十分インパクトのある成果であった）、さらなる短縮化が望まれていた。そこで、今回ゼオライトの一般的な結晶化操作法であるバッチ式水熱合成法（注3）ではなく、二液混合型流通合成システムを開発した。具体的には、ゼオライト合成混合液と熱水を直接接触、瞬時に合成に適した温度（～300℃）に昇温させることにより、ゼオライトを数秒～10秒で合成させる革新的ゼオライト製造プロセスである（図2）。この技術により、工業的に利用価値の極めて高いMFI型ゼオライトをわずか6秒で合成することに成功した。なお、結晶性の高いゼオライトが得られたことを確認するため生成物の原子間距離を正確に確認する必要があり、SPring-8（注4）のビームラインBL04B2にて精密に解析（二体分布解析）を行った。

ゼオライトは、今日では年間 100 万トン以上製造されている。原油中の重質成分をガソリンやナフサに転換し、今日のエネルギー供給、化成品製造を可能にしている触媒の主要成分である。また、近年は自動車の NOx 排出規制に対応する触媒として実用化された。すなわち、ゼオライトは持続的社会的形成のために大きく貢献するキーマテリアルである。本研究が、ゼオライトの高効率・低コストでの生産を可能としたことで、化学工業プロセスに大きな変革をもたらす可能性がある。さらにエネルギー関連分野（石油やバイオマス）、環境関連分野（自動車関連分野、発電分野）などへの波及も容易になるものと思われる。

なお研究成果の一部はNEDO委託事業「エネルギー・環境新技術先導プログラム／超精密原子配列制御型排ガス触媒の研究開発」によるものです。また、SPring-8の長期課題2015A0115の成果の一部です。

本研究成果は、「PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America : 米国科学アカデミー紀要)」に日本時間 2016 年 11 月 28 日の週に掲載される予定です。

#### 4. 発表内容：

ゼオライトは多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、触媒、イオン交換剤、吸着剤として幅広く用いられている。通常、工業的に使用されるゼオライトはバッチ式オートクレーブを用い、100~200℃、数時間~数日の水熱処理を経て合成される。しかし、バッチ式は立ち上げ/たち下げ操作が必要であるため、連続的にゼオライトを生産可能な流通式合成法の技術開発が求められている。現実的には、装置の制約（低圧力損失化、省スペース化、詰まり防止等）から流通管を短くする必要があり、結果として合成時間を圧倒的に短縮化（最長でも 1 分、できれば 10 秒以下）させる必要がある。

既往のゼオライト合成に関する研究はほぼすべてバッチ式水熱処理、すなわちシリカ源、アルミナ源、4 級アンモニウム塩（有機構造規定剤：注 5）、水から成る反応混合物をオートクレーブ中で加熱することにより結晶化操作を行っている。一方、流通法によるゼオライト合成はそもそもその例が極端に少なく、100℃以下の温和な条件で合成可能なゼオライトに限定されていた。

本研究グループはこれまでに、伝熱性に優れた金属チューブをオイルバス中で急速加熱することによりゼオライト（FAU 型、MOR 型、MFI 型、CHA 型など）の合成時間を短縮化させる研究を行ってきた。この研究の過程で有機構造規定剤が熱により変性する（=分解する）前に極力高温で結晶化させれば、極めて短時間でゼオライト合成が可能であることを明らかにした（図 1）。その結果、例えば優れた触媒特性を有する CHA 型ゼオライトを約 10 分間で合成することに成功した(Liu, Wakihara, Okubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 5683)。しかし、反応容器の形状や外部加熱方式を工夫しても、所定の合成温度に到達するまでに 3 分間程度かかり、これが最終的に合成に 10 分間程度必要である本質的要因であった。この問題をクリアすれば更なる合成時間の短縮化が可能になると考え、二液混合型流通合成システムを構築するに至った（図 2）。具体的には、例えば 320℃熱水と 80℃原料溶液を直接接触させ、極めて短時間（~1 秒）で 200℃以上のゼオライト合成反応物を調製し、そのまま加熱保持して短時間でゼオライトを得る。すなわち、有機構造規定剤が壊れる前に超短時間・超高温でゼオライトの結晶化を完了させる、というアイデアを実現する装置を開発した。ゼオライト合成が数秒~10 秒で行うことができれば、通常のケミカルプロセスのみでは実現し得なかった、安価に大量生産可能なゼオライト新規流通製造プロセスを確立することができるようになる（図 2）。

本研究は、工業的に利用価値の極めて高い MFI 型ゼオライトを対象とし、事前に結晶化直前まで熟成させた合成原料混合液を急速加熱した。MFI 型ゼオライトは一般的に 150℃前後で合成されることが多いが、本研究では 200~300℃で合成を行った結果、260℃において MFI 型ゼオライトをわずか 6 秒程度で合成可能であることが分かった。なお、同じ原料を用いた場合、通常の合成法では結晶化を完了させるのに約 12 時間かかることが分かっており、あらゆる既往の研究を上回るスピードでゼオライトの結晶化を完了させることに成功したといえる。近年のゼオライト合成分野に対する要求は高く、とりわけ高結晶性ゼオライトを短時間で製造するプロセスの確立が強く求められている。本研究グループは長年に渡り、ゼオライト合成法の革新を目指し、さまざまなゼオライトの新規合成法を提唱してきた。本研究で開発した手法は化学工学的視点に立脚し、二液混合型流通合成システムによりゼオライト結晶化を制御する

ものである。有機構造規定剤が変性する前に超短時間・超高温で結晶化できれば、ゼオライトを数秒～10秒で合成可能であることをはじめて示した。なお、結晶性の高いゼオライトが得られたことを確認するため生成物の原子間距離を正確に確認する必要があり、SPring-8のビームラインBL04B2にて精密に解析（二体分布解析）を行った。流通法により極短時間でゼオライトの合成が可能になれば、バッチ式合成法に比べ単位体積・時間あたりの処理能力が10～100倍と飛躍的に高くなり、低コストでゼオライトを量産できるようになる。これに伴い、ゼオライト触媒を用いていない化学工業プロセスへもゼオライトの適用が可能になれば、化学工業プロセス自体に大きな変革をもたらす可能性がある。さらにエネルギー関連分野（石油やバイオマス）、環境関連分野（自動車関連分野、発電分野）などへの波及も容易になるものと思われる。

今後は、さらなる高速化、他のゼオライトへの展開を考えている。特に本実験の成功の要因の一つとして結晶化開始直前まで反応混合物を熟成させる必要があった。このような前処理を必要とせず、ダイレクトに本装置に原料を投入・ゼオライト合成ができれば、極めて簡易にゼオライトを生産できることが期待される。

#### 5. 発表雑誌：

雑誌名：「PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America：米国科学アカデミー紀要)」(米国東部時間11月28日の週)

論文タイトル：Approaching the Limit of Zeolite Crystallization: Continuous Flow Synthesis of ZSM-5 on the Order of Seconds

著者：Zhendong Liu, Kotatsu Okabe, Chokkalingam Anand, Yasuo Yonezawa, Jie Zhu, Hiroki Yamada, Akira Endo, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa, Koji Ohara, Tatsuya Okubo, Toru Wakihara\*

DOI番号：10.1073/pnas.1615872113

アブストラクトURL：<http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1615872113>

#### 6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻  
准教授 脇原 徹

(SPring-8/SACLAに関すること)

(公財)高輝度光科学研究センター利用推進部 普及啓発課

(広報に関すること)

東京大学工学部・大学院工学系研究科 広報室

## 7. 用語解説：

### (注1) ゼオライト

ゼオライトは結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、結晶構造内に0.3~1nm程度の規則正しい細孔を有している。この細孔のサイズは、イオンや低分子量の分子のサイズとほぼ同じである。現在、石油の接触分解、キシレンの異性化など石油化学触媒として広く用いられている。また、イオン交換材、吸着材、水エタノール分離膜などにも用いられている。

### (注2) 水熱合成

水を含む原料混合物を加熱することにより目的材料を合成する手法。高温高压の熱水の存在下で行われる化合物の合成法の中で、常温常圧では水に溶けない物質も溶解可能であることが多く、通常では得られないような物質を合成することが可能である。通常はオートクレーブと呼ばれる密閉容器中に原料混合物を入れ、容器を密閉したまま加熱することで、目的物質を得る。

### (注3) バッチ式水熱合成法

密閉容器中に原料混合物を入れ、容器を密閉したまま加熱することで、目的物質を得る方法。合成の度に原料混合物を封入、取り出しといった作業を行う必要がある。

### (注4) 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある、理化学研究所が所有する放射光施設で、その運転管理はJASRIが行っている。SPring-8の名前はSuper Photon ring-8GeVに由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことをいい、SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究を行っている。

### (注5) 有機構造規定剤

ゼオライトは50~180°C程度の水熱条件で結晶化する。特異な構造や形態を有するゼオライト結晶を得るには四級アンモニウム塩に代表される有機物を添加する必要がある。この有機物の3次元的な構造の違いにより、得られるゼオライトの構造を制御することができる。そのため、これら添加有機物を有機構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) と呼ぶ。有機物と無機物が同時に結晶化し、結晶化後、有機物を焼成除去すると細孔構造が得られる。

8. 添付資料：

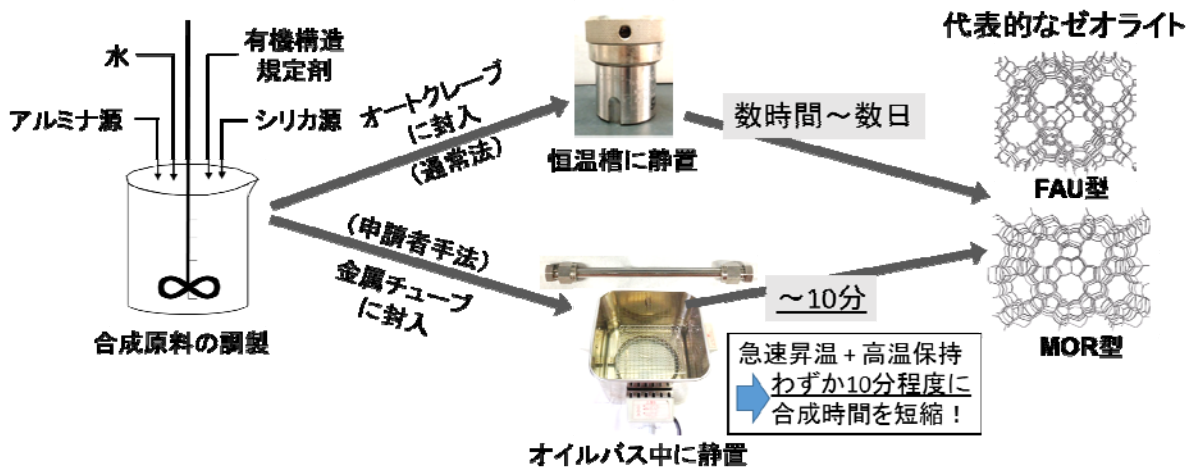


図1 これまでの研究とその問題点

従来ゼオライトの生成には恒温槽に静置後、数時間から数日必要であった。本研究グループは以前より、合成原料を金属チューブに封入し、オイルバス中で急速昇温・高温保持させることによりわずか10分程度で、すなわち有機構造規定剤が分解する前に結晶化を完了させることに成功。しかし、さらに結晶化を高速化させるためには有機構造規定剤が分解しない究極的な急速昇温が必要であった。

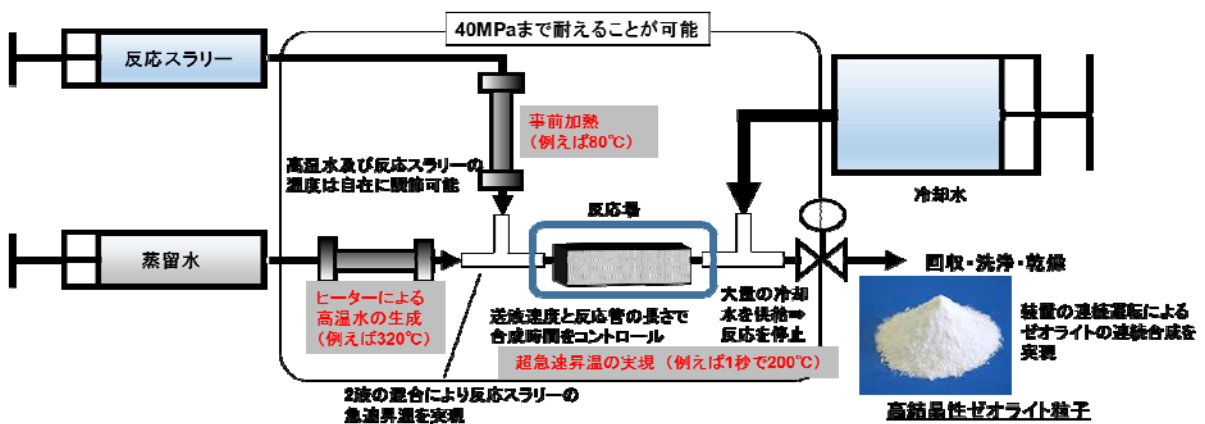


図2 二液混合型ゼオライト流通合成システム

有機構造規定剤が分解する前に超短時間・超高温でゼオライトの結晶化を完了させる装置。例えば320°Cの熱水(蒸留水)に原料溶液(反応スラリー)を直接接触させ、極めて短時間(～1秒)で200°C以上のゼオライト合成反応物を調製し、そのまま加熱保持して極短時間でゼオライトを合成することができる。今回、このシステムを使い、ゼオライトの合成を従来の1/1000以下、すなわち6秒間に短縮することに成功した。