

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249118

研究課題名(和文) シード結晶添加によるゼオライト合成法・製造法の革新

研究課題名(英文) Innovation of Zeolite Synthesis/Production Method by Seed-Directed Approach

研究代表者

大久保 達也 (Okubo, Tatsuya)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：40203731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,900,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性のミクロ多孔質材料であるゼオライトの合成には、水熱合成法が広く用いられ、得られるゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換剤などとして広く工業的に用いられている。しかしながら、その合成には課題も未だ多く、本研究では、主にゼオライト合成における高コスト原料(有機構造規定剤、Organic Structure-directing Agent、OSDA)や長時間の合成時間といった、工業化の際に大きな障壁となる各課題について検討を行い、OSDAを用いない合成法、より安価なOSDAを用いた合成法、高速合成法などを開発した。

研究成果の概要(英文)：For synthesizing zeolite, a crystalline microporous material, hydrothermal synthesis has been widely used, and the obtained zeolite is widely utilized industrially as catalysts, adsorbents, ion exchangers, and so on. However, there are still many obstacles for synthesizing zeolites in industry, for example, high cost raw materials (organic structure directing agent, OSDA) and long synthesis time. In this research, we investigated each problem as a barrier for industrial production and developed several methods such as OSDA-free, OSDA-replacement, and ultra-fast synthesis methods.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト 水熱合成 種結晶添加 高速合成

### 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトとは分子サイズの空間をその構造中に内包するアルミノ珪酸塩の総称である。そのユニークな構造のため、触媒、吸着剤、イオン交換剤として幅広く利用されている。高機能性のゼオライトに限っても、現在、毎年数十万トンのゼオライトが全世界で製造され、市場規模は素材レベルで数百億円である。ゼオライトは現代社会を支える「基幹材料」である。特定のゼオライトを合成するためには有機構造規定剤(OSDA)が不可欠であること、ゼオライト合成には数時間から数日・数週間を要することがゼオライト合成の常識であった。これに対し、我々はシード結晶を添加することで有機構造規定剤を用いずに十種類以上のゼオライトを合成することに成功した。また伝熱性に優れたチューブ型リアクターを用い、シード結晶を添加することで、数分から十数分で合成を完了できることを明らかにした。これらの研究成果は20世紀半ば以来綿々と続いてきたゼオライト合成法・製造法を根本から革新するものである。

### 2. 研究の目的

ゼオライトの合成法および製造法の革新を目的として、

- 1) OSDAフリー合成法の更なる展開
  - 2) よりシンプルなOSDAへの置換
  - 3) 高速合成法の機構解明に基づく新規合成法の開発
  - 4) 連続式管型反応器を用いた流通合成法への展開
- について、本研究で検討を進める。

### 3. 研究の方法

アルミノシリケート系において確立されたOSDAフリー合成法をその他の実用的なシリケートゼオライトへ展開させる。また、現実のゼオライト合成においては完全なOSDAフリー化でなくても、シンプルなOSDAに置換することができれば、実用化に向けた貢献は大きい。そこでシード結晶を用いることでシンプルなOSDAへの置換を狙う。高速合成法については、昇温速度ならびにシード添加の影響を詳細に検討し、これを踏まえて同法の適用範囲の拡大を狙う。最終的にはこれらを組み合わせて、ゼオライトのシンプルかつ高速な連続合成法を確立する。

### 4. 研究成果

26年度はよりシンプルなOSDAに置換したゼオライト合成法の開発に注力した。OSDAを単純な有機物に転換することができれば、実用化に向けた大きな貢献となるケースが多い。そこで本研究では、これまでに研究に基づきシード結晶を用いることで合成的なOSDA置

換による合成法の開発検討を行った。その結果、2種類のゼオライトに対して、より安価なOSDAを用いても合成可能であることを見出した。

27年度では、新規合成をより効率よく達成するためのゼオライト形成メカニズムのより深い理解と、合成条件探索や得られるゼオライトについての性能予測を助ける理論計算を主に検討した。具体的な成果として、OSDAフリー合成も達成されている\*BEA型ゼオライトをモデル材料として、種々の分析を駆使することにより、その形成過程を詳細に調べ、合成原料中における相互作用についての新たな知見を得た。更に、アルミニウムの骨格内位置について、理論計算を用いることにより構造安定性についての、網羅的かつ系統だった検討を行った。また、理論計算と実験を組み合わせることにより、既知のゼオライトとメソポーラスシリカの中間的な細孔径を持つ新たなシリカ多孔体の合成にも成功している。これらの成果は、ゼオライトやゼオライト類縁の多孔性材料合成において、貴重な知見を与えることで合成条件探索のための指針を提示することで、今後の研究開発を加速させることができると考えている。

28年度では、主に、OSDAを全く用いないOSDAフリー法のみではなく、工業的に許容しうるコストのOSDAを用いることにより、OSDAフリー法では合成が困難なゼオライトや、形態制御を達成した。具体的には、テトラエチルアンモニウムカチオン(TEA<sup>+</sup>)を用いたMSE型アルミノシリケートゼオライトの合成を達成した。MSE型ゼオライトは、触媒としての応用が強く期待されながらも、合成に高価で複雑なOSDAを必要とし、合成日数も長いゼオライトであった。また、そのOSDAフリー合成は我々により報告されているが、収率が低いという課題が残されていた。これに対して、今回開発したTEAを用いた合成法では高い収率と短い合成時間を両立することに成功している。さらに、シンプルな2価のOSDAを用いることによるゼオライトの形態制御、OSDAフリー法の亜鉛含有ゼオライトへの展開、ゼオライト合成におけるアルカリ金属カチオンの役割の詳細な理解、といった成果があった。

最終年度である29年度では、次の成果を検討した。1) ポロシリケートおよびジンコシリケートゼオライトへ展開。2) 複雑な有機構造規定剤をシンプルなものへ置き換える新規合成法の開発。3) ゼオライトの高速合成法の開発。本年度は新たにCON型ゼオライトについて新規合成法を開発した。CON型ゼオライトはこれまで複雑な有機構造規定剤を必要としていたが、TEA<sup>+</sup>を用いても合成

可能であることを見出した。この他、MOR型やERI型といったゼオライトの高速合成、MOR型、\*BEA型、MFI型、CHA型などのジンコシリケートゼオライト合成を達成している。特に、CHA型ゼオライトははじめてジンコシリケートとして得られ、特異なイオン交換特性も見出された。今後のさらなる応用展開が期待される。本研究により、種結晶添加法の汎用性が示され、新規ゼオライト合成法として確立するとともに、多くの新規組成、特異な性能を持つゼオライトを得ることができたと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)  
すべて査読あり

Koki Muraoka, Watcharop Chaikittisilp, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa, Tatsuya Okubo, Highly nanoporous silicas with pore apertures near the boundary between microand mesopores through an orthogonal self-assembly approach, *Chemical Communications*, 51, 2015, 10718-10721

Takaaki Ikuno, Watcharop Chaikittisilp, Zhendong Liu, Takayuki Iida, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa, Shinji Kohara, Toru Wakihara, Tatsuya Okubo, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 2015, 14533-14544

Koki Muraoka, Watcharop Chaikittisilp, Tatsuya Okubo, Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 2016, 6184-6193

Sye Hoe Keoh, Watcharop Chaikittisilp, Koki Muraoka, Rino R. Mukti, Atsushi Shimojima, Prashant Kumar, Michael Tsapatsis, Tatsuya Okubo, *Chemistry of Materials*, 28, 2016, 8997-9007

Sibel Sogukkanli, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan, Keiji Itabashi, Miku Takano, Zhendong Liu, Satoshi Inagaki, Toru Wakihara, Yoshihiro Kubota, Tatsuya Okubo, Rational seed-directed synthesis of MSE-type zeolites using a simple organic structure-directing agent by extending the composite building unit hypothesis, *Microporous and Mesoporous*

*Materials*, 245, 2017, 1-7

Sye Hoe Keoh, Watcharop Chaikittisilp, Akira Endo, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, Two-Stage Crystallization of Meso- and Macroporous MFI and MEL Zeolites Using Tributylamine-Derived Diquaternary Ammonium Cations as Organic Structure-Directing Agents, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 90, 2017, 586-594

Natsume Koike, Watcharop Chaikittisilp, Kenta Iyoki, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa, Shanmugam Palani Elangovan, Keiji Itabashi, Tatsuya Okubo, Organic-free synthesis of zincoaluminosilicate zeolites from homogeneous gels prepared by a coprecipitation method, *Dalton Transactions*, 46, 2017, 10837 ~ 10846

Sibel Sogukkanli, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan, Keiji Itabashi, Tatsuya Okubo, Seed-directed Synthesis of CON-type Zeolite Using Tetraethylammonium Hydroxide as a Simple Organic Structure-directing Agent, *Chemistry Letters*, 46, 2017, 1419-1421

Natsume Koike, Iyoki Kenta, Sye Hoe Keoh, Watcharop Chaikittisilp, Tatsuya Okubo, Synthesis of New Microporous Zincoaluminosilicates with CHA Zeolite Topology as Efficient Platforms for Ion-Exchange of Divalent Cations, *Chemistry A European Journal*, 24, 2017, 808 ~ 812

Sibel Sogukkanli, Kenta Iyoki, Shanmugam P. Elangovan, Keiji Itabashi, Natsume Koike, Miku Takano, Yoshihiro Kubota, Tatsuya Okubo, Seed-directed synthesis of zincoaluminosilicate MSE-type zeolites using co-precipitated gels with tetraethylammonium hydroxide as a simple organic structure directing agent, *Microporous and Mesoporous Materials*, 257, 2018,

[学会発表](計19件)  
招待講演のみ記載

Tatsuya Okubo, Recent Progresses in Zeolite Synthesis--Beyond the Traditional Common Senses, 2nd International Conference on Chemical Engineering, Food and Biotechnology

Tatsuya Okubo, Top-down and bottom-up approaches to nanosized and hierarchical

zeolites, 252nd ACS National Meeting and  
Exposition and 4th International  
Symposium on Mesoporous Zeolites

大久保達也, ゼオライト合成のフロンティア,  
日本化学会 第98春季年会

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保達也 (OKUBO Tatsuya)

東京大学工学系研究科 教授

研究者番号: 40203731

(2) 研究分担者

脇原徹 (WAKIHARA Toru)

東京大学工学系研究科 准教授

研究者番号: 70377109