

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630355

研究課題名(和文) 流通合成システムに粉碎操作を組み合わせた微細ゼオライトの連続合成プロセスの構築

研究課題名(英文) Preparation of nano-sized zeolite by combining continuous flow and milling systems

研究代表者

大久保 達也 (Okubo, Tatsuya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40203731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトを合成中に粉碎・微細化し、粉碎により生成した非晶質はゼオライト合成原料として再利用させ、結晶化と微細化を同時両立させる。以上より、ボトムアップ法(バッチ式水熱合成法)である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新規ナノゼオライト製造プロセスの実現を目指した研究を行った。その結果、100nm以下の微細A型ゼオライトを安定して合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Size reduction in zeolites has been proven to exert major impact on their catalytic performances. Our group recently discovered a two-stage top-down bead milling and post-milling recrystallization mechanism responsible for downsizing zeolites to nano scale. Herein, remarkable size transformation advancement using in situ bead-milling recrystallization for the production of ultrasmall zeolite A with high crystallinity has been achieved. It is possible to achieve a drastic size reduction for zeolite A from 3 μm to less than 100 nm within 15 minutes at around 80 degrees. Structural elucidation of the samples were performed by X-ray diffraction and electron microscopes. The combined mechanical and heat energy as a function of time were observed to be crucial for deciding the particulate size and crystallinity of the samples.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト 結晶化 流通合成

1. 研究開始当初の背景

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、イオン交換材、吸着材として幅広く用いられている。通常、工業的に用いられるゼオライトの粒径は 0.5 ~ 数ミクロンであるが、対象分子のゼオライト細孔内拡散が各種用途の律速となる場合がある。そこで近年、平均粒径が 200nm 以下のゼオライトナノ粒子合成に関する研究が盛んに行われている。既往のゼオライトナノ粒子合成に関する研究はすべてボトムアップ法、すなわち 4 級アンモニウム塩や特殊な有機物(有機構造規定剤)を用い、核生成・結晶成長を制御することにより達成されている。しかし、ゼオライト合成は極めて安価なケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムなどを原料とするため、少量であっても有機構造規定剤の使用は最終コストに大きく影響する。よって安価に大量生産可能な新規ナノゼオライト製造プロセスの確立が望まれている。また、単に微細なゼオライトを合成する技術のみならず、目的・用途に応じて平均粒径を 50 ~ 200nm で自在にチューニングできる技術の確立も求められている。

2. 研究の目的

申請者はこれまでにゼオライトを流通条件下で合成する研究を行ってきた。流通合成システムはバッチ式合成法と比べ、プロセスパラメータの操作が容易で、短時間・高収率でゼオライトの合成が可能である。よって、大量生産にも向いており、現在実用化に向けた研究開発を行っている。しかし、結晶成長速度と粒成長の同時制御は困難であり、現実的に 200nm 以下のナノサイズゼオライトの合成が困難という問題がある。そこで申請者は流通合成システムに粉碎操作を組み合わせた微細ゼオライトの新規連続合成システムを構築することを考えた。具体的には、ゼオライトを合成中に粉碎・微細化し、粉碎により生成した非晶質はゼオライト合成原料として再利用させ、結晶化と微細化を同時両立させる。以上より、ボトムアップ法(バッチ式水熱合成法)である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新規ナノゼオライト製造プロセスの実現を目指した研究を行うこととした。

3. 研究の方法

本申請で設計した、装置図は図 1 の通りである。ゼオライトの流通合成システムに分岐ルートを作り、非晶質アルミノシリケート原料から結晶化途中の生成物(スラリー状態)を粉碎装置に導入する。粉碎装置中の温度もできる限り、ゼオライト合成温度と同じになるよう、予熱、温度コントロールに工夫を加えた。すなわち、本システムではゼオライトの合成と粉碎を同時に行い、粉碎により生成した非晶質はゼオライト合成原料として再利用することができる。結果として、ゼオラ

イトを粒成長させずに結晶性を高めた状態で回収することが可能となる。

平成 25 年度は流通合成システムとビーズミルを合体させた装置を設計し、動作性能を最適化させることに注力した。平成 26 年度は流通合成条件と粉碎条件を最適化し、ゼオライトの結晶化と微細化を同時達成させ、粒径 200nm 以下のゼオライトを調製する条件を見出した。また、流通合成及び粉碎操作の各操作パラメーターが生成物に与える影響を解明した。

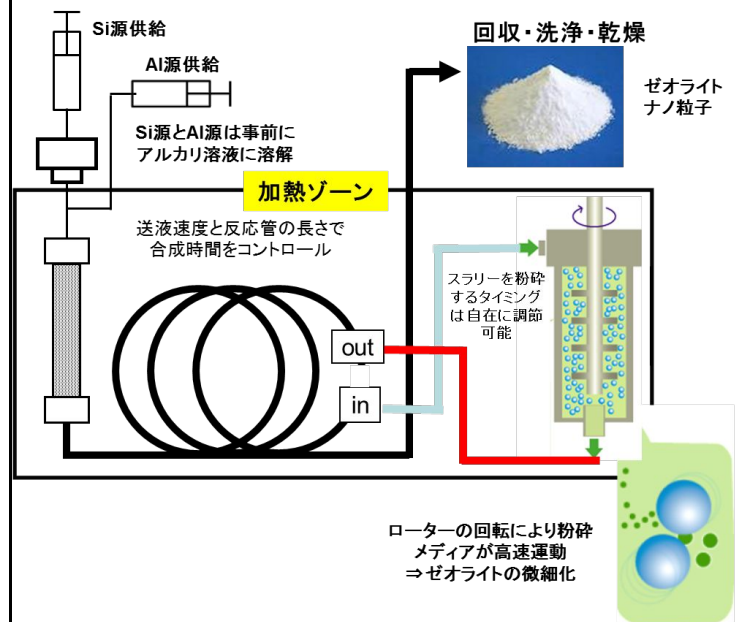


図 1 設計した装置図

4. 研究成果

流通合成システムとビーズミルを合体させた装置の設計

ビーズミルのスラリー供給チューブを延長する形で流通合成システムを設計した。特に、温度を均一に保つためにオイルバスなどを利用し、また沈殿物が生じないように希薄溶液中での合成条件を選択した。沈殿物が生じる場合は、沈殿物がたまらないようにチューブの高低差に留意し、またノッカーを設置することにより目詰まりが起きないようにした。その結果、図 1 相当のシステムを作り上げることに成功した。しかし、圧力制御の観点から 100 以上の合成条件は危険と判断し、70-80 程度 Max で合成できるゼオライトを研究対象とすることとした。具体的には、乾燥剤、吸着剤として広く利用されている A 型ゼオライトを研究対象とすることにした。特に、A 型ゼオライトは他のゼオライトよりも短時間で結晶化が進行することが知られており、粉碎装置に現実的な送液速度で供給するために、80 近辺の合成温度(=結晶化時間は約 15 分程度)で行うこととした。

流通合成条件と粉砕条件の最適化

A型ゼオライト合成溶液を調製して、装置に供給する実験を行った。この際、粉砕装置に溶液が供給されるタイミングでA型ゼオライトがほぼ結晶化している必要があり、そのためにチューブ長さ、反応システムの温度などの調整をおこなった。特に導入するタイミングの精密制御に注力した。図2に一般的なゼオライト合成における結晶化曲線を示す。誘導時間後、核生成が起こり、その後結晶成長が進行する。結晶化度が低い段階で粉砕しても微細化の効果は少ないため、90%以上結晶化が進行してから粉砕させることとした（申請時の予定では50%程度の結晶化度で粉砕装置に供給可能であると考えていたが、実際実験を行ってみたところ90%以上の結晶性が必要であることが明らかになった）。また、結晶化度が100%に達した後もオストワルト成長（小さい粒子が大きい粒子に溶解再析出する）により粒成長が進行するため、ゼオライトを回収するタイミングも重要なパラメーターとなる。これら主要操作パラメーターと生成物の状態（結晶化度、平均粒径、粒径のばらつき等）の相関を明らかにした。

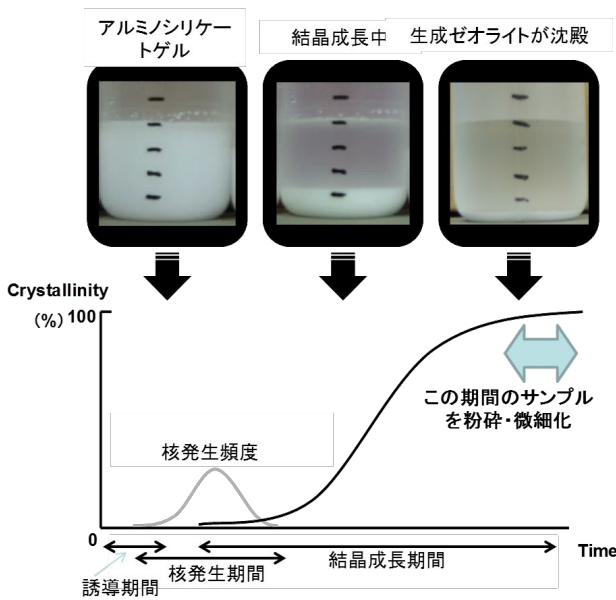


図2 ゼオライトの結晶化曲線

その結果、図3のように100nm以下の微細A型ゼオライトを安定して合成することに成功した。図4にはXRDパターンを示してあるが、一般的なA型ゼオライトと遜色ない結晶性を有していることが明らかになった（結晶化度はブラッグピークの高さではなく、面積で見積もる。ピーク面積から結晶化度を推算するとほぼ100%）。本手法により、ゼオライトをその場で合成・粒度調製が可能になった。現在、本成果に関して出願作業中であり、また投稿論文の準備を行っている。今後はA型ゼオライトのみならず、他の工業的に有用なゼオライト（X型、CHA型ゼオライトなど）にも応用できるものと考えている。また、本

研究期間内には100以下のゼオライト合成しか行うことができなかった。今後は、送液チューブの耐圧評価を行い、100以上の合成システムでも同様に微細ゼオライトを調製できるよう、装置の改良を行う予定である。

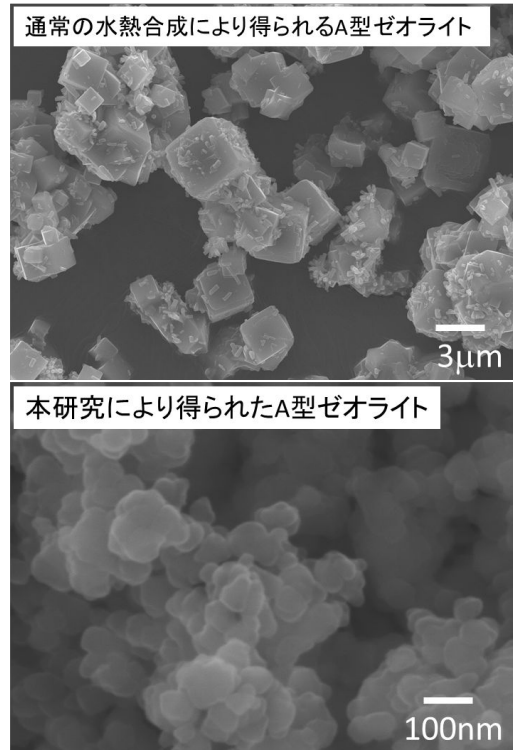


図3 A型ゼオライトのSEM像

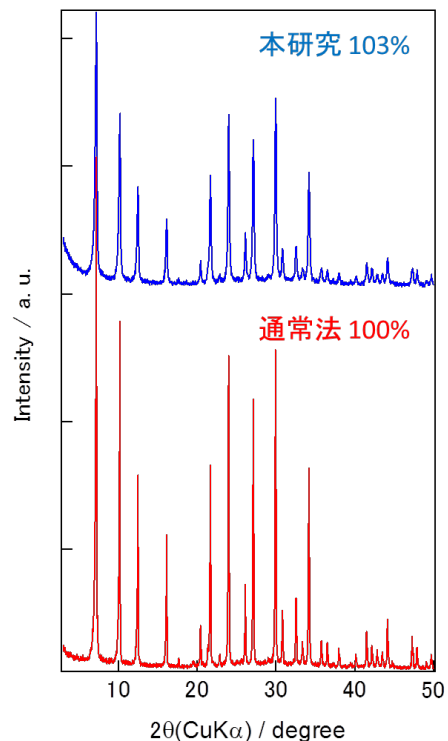


図4 通常水熱合成法により得られたA型ゼオライト、及び本研究により得られたA型ゼオライトの比較

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0件)
現在、本成果の投稿準備を進めている。

〔学会発表〕(計4件)
2014年9月6日 Toru Wakihara and Tatsuya Okubo, Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst (Plenary Lecture) Giornata di studi dell' Associazione Italiana Zeoliti (AIZ DAY 2014)),
Università della Calabria、イタリア

2014年11月4日 Toru Wakihara and Tatsuya Okubo, Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN-2014), Kathmandu, Nepal

2014年11月6日 Toru Wakihara and Tatsuya Okubo, Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst 11th Korea-Japan Symposium on Materials & Interface International Symposium on Frontiers in Chemical Engineering, Jeju, Korea

2015年1月23日 Toru Wakihara and Tatsuya Okubo, Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst Vrije Universiteit Brussel, Brussel, Belgium

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
現在得られた成果に関して、企業と共同で出願準備中である。

〔その他〕
ホームページ：
東京大学工学系研究科化学システム工学専攻 大久保・脇原研究室
<http://www.zeolite.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織
(1)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・教授