

審査の結果の要旨

氏名 劉 振東

マイクロ多孔性物質であるゼオライトは触媒、吸着剤、イオン交換剤などに利用されており、現在の化学工業・石油化学工業に大きく貢献している材料である。しかし、ゼオライトの合成には、対象とするゼオライト種やその組成などにより差異はあるが、一般的に数時間から数日かかるのが常識とされている。合成時間が長くなると、その分コストやエネルギーの観点から不利となる。さらに高温、高圧下のバッチ式条件で合成される場合は特にその設備導入の時点でコスト面で大きな負荷がかかることが知られている。これらの理由により、ゼオライトを高速で合成するプロセスには大きな注目が集められている。本論文では工業的に重要なアルミノシリケート、(シリコ)アルミノフォスフェートゼオライトの高速合成に注目している。また、本論文では一般的にバッチ式合成法により生産されているゼオライトを流通式合成法により合成することにも着眼している。本博士論文は「Ultrafast Synthesis of Crystalline Microporous Materials (マイクロ多孔質結晶の超高速合成)」と題し、Chapters 1-6 から構成されている。

Chapter 1 では本博士論文に関する一般的な背景が述べられている。特にゼオライトの生成メカニズムや合成時間を短縮化させる過去の取り組みについて述べられている。また、研究目的・研究方針に関する論理的な理由づけがなされている。論文の冒頭では、過去数十年にわたる、特にアルミノシリケートゼオライトの合成時間の短縮化の試みについて説明がなされている。その中で、ゼオライトの結晶化メカニズムが明瞭になっていないことが高速合成実現の足かせになっていると述べられている。具体的にはゼオライト結晶化は一般的に速度論支配の系であり、また生成物は熱力学的には準安定相として得られるため、自由エネルギーの観点から同等の結晶相が容易に副生してしまい、純粋な結晶相を得ることが困難であることが説明されている。Chapter 1 の後半ではゼオライト合成を高速化させるための方針について述べられている。具体的には伝熱を促進するための高アスペクト比ステンレスチューブを用いた合成容器の使用、核生成を避けるための種結晶添加、結晶化促進のための合成温度の高温化、について述べられている。ゼオライト合成には有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent, 以下 OSDA) を添加することが多いが、この OSDA が高温で分解する前に結晶化を完了させることの重要性についても述べられている。

Chapter 2 ではアルミノシリケートゼオライトの超高速合成法について述べられている。SSZ-13 と ZSM-5 を対象としており、いずれも 10 分間で合成することに成功している。合成温度を 210°C とし、種結晶を添加することを特徴としている。また、Al 源の重要性についても述べられている。具体的には、非晶質シリカ源と反応し、安定な非晶質アルミノシ

リケートが生成してしまうと、その後ゼオライトへ変化するのに時間を要してしまう。そのような原料を選ばないことが高速合成にとって重要であると結論されている。また、得られた SSZ-13 はアンモニア SCR 反応において、市販レベルの SSZ-13 と同等の反応性・耐久性を有することが述べられている。

Chapter 3 では Chapter 2 と同様の手法を用いた（シリコ）アルミノフォスフェートゼオライトの超高速合成について述べられている。アルミノフォスフェートゼオライトとして $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を 1 分間で合成、シリコアルミノフォスフェートゼオライトとして SAPO-5、SAPO-34 をそれぞれ 5 分、20 分で合成可能であることが示されている。また、急速昇温することにより不純物相の生成を抑制できると説明している。

Chapter 4 ではゼオライトの超高速合成に関し、そのメカニズムを総合的に議論している。チューブ型反応器を用いる利点、種結晶を使う利点、種結晶を有効に働かせるための添加タイミング、合成温度の選択、などについて議論がなされている。これらは単独では効果を発揮せず、協奏的に作用させることが必要であると結論付けられている。

Chapter 5 ではゼオライトの流通合成について述べられている。これまでゼオライトはバッチ式合成法により生産されてきたが、コスト・エネルギーの観点から流通合成の方が有利とされている。ゼオライト合成中に極端に粘度が上昇する場合があります、また沈殿物による閉塞の問題もあるため、流通合成は困難とされているが、超高速合成が可能になったため、流通合成に展開することが可能となったと説明している。具体的には $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を 2 分間の流通合成で得られることを示している。また、SSZ-13 については合成中に粘度が上昇し、流通管が閉塞してしまうため、粘度が上昇する直前にアルミノシリケート溶液で希釈することで、流通合成を達成することができたことが述べられている。

Chapter 6 では本研究で得られた結果を総括している。また、将来の展望についても述べられている。

以上本論文はゼオライトの合成時間、製造時間を飛躍的に短縮化させる内容について、その成果をまとめたものである。本成果は基礎、応用両面で有用なものであり、工学的に高い価値を有し、化学システム工学ならびにゼオライト科学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。