

## 《解 説》

## 思 い 出 再 び

原 伸 宜

東京工業大学名誉教授

## 1. はじめに

筆者はゼオライト研究者の老兵の一人に選ばれたのか、ゼオライトの思い出を語れとのご依頼を受けた。しかし筆者は既に8年前本誌に『ゼオライトとの出会い』(1985, 2号)と題して古い思い出を執筆しており、大学工学部研究室を離れて数十年にもなる今、書くとしてもこの原稿そのものでしかない。それで一応お断りしたが改めて原稿のご依頼があった。この古い駄文を読んで頂ければ宜しいが、そんな奇特な方はいないと思われるので、これを短縮した要旨を述べてその責を果たすことにしたい。

## 2. ゼオライトへの関心の動機

筆者がゼオライトに関心を持ったそもその動機は、東京工大助教授になったばかりの戦時中に、陸軍燃料本部から「*n*-パラフィンとイソパラフィンの分離」という難題の委託研究を受けたことにあった。種々の試みを行った中で多少効果があったのは熱拡散分離法であったが、これはガソリンを多数の狭沸点範囲の留分に分ける必要があり、到底実用にならぬまま終戦を迎えた。

戦時中の外国文献が戦後初めて輸入され、これらの文献を読んでいる内に、当時イギリス・アバディーン大学の Barrer 教授が Ca イオンを交換した天然産チャバサイトを使い、*n*/イソパラフィンの分離に成功していたことを知った。これが筆者にとって文献上のゼオライトとの最初の出会いで、多分1950年頃であったと思う。筆者が戦時中に*n*/イソパラフィンの分離研究をした経験がなければ、恐らくこの文献を見過ごしていたことであろう。

## 3. 石油接触分解の研究

前記の陸軍燃料本部からの委託研究は、実は別の委託研究から引き継いだもので、これは古く筆者の東京工大卒業研究(1939)に端を発している。筆者が大学最終学年で、恩師の故田中芳雄教授から与え

られた卒論テーマは『石油の接触分解に関する研究』であった。当時はまだ石油のクラッキングに触媒を使うという概念はなく、先生は有効な触媒を使えば高オクタン価分解ガソリンが得られないかと期待されたのである。筆者は各種の触媒を使って軽油を分解した結果、活性白土触媒によりオクタン価最高92の分解ガソリンが高収率で得られることを見出し、田中先生もこれは大発見であると喜ばれた。

処がその2年前にフランス人 Houdry が同じ事実を発見しており(1936年特許)、彼はその後アメリカに渡り Socony Vacuum 社(現 Mobil Oil 社)の支援を得てパイロットプラントを建設し、筆者が卒業研究に従事していた1938年にその半工業試験を行っていたことが後になって判った。この結果が同年末 Refiner 誌に発表され、筆者が同誌を手にしたのは皮肉にも卒論発表会の直後であった。

筆者はそのまま大学の助手に残り、先生に命ぜられるままこの触媒の改良研究を続けた。その頃陸軍燃料本部が新設され燃料廠が建設されることになったが、この石油接触分解の仕事が陸軍の委託研究となりやがて戦争に入った。筆者にとって奇縁なのは、大学卒業後従事したこれら二つの委託研究が、何れも後年合成ゼオライトによる分子ふるいや石油分解触媒と奇妙な因縁を持ったことである。

## 4. シリカ・アルミナ触媒の研究

筆者らはこの委託研究で、鉄・カルシウム分などの不純成分を含まない白土は更に活性が大となると考え、化学的に「合成白土」触媒を作成し、期待通りの成果を得た。これが戦後にシリカ・アルミナの新語で呼ばれる触媒で、日本でシリカ・アルミナが登場したのはこの時が最初であると思う。

この委託研究と並行して府中の陸軍燃料本部研究所に工大式石油接触分解法と呼ぶパイロットプラントが建設され、これらの触媒を使用したテストを基礎に岩国の陸軍燃料廠に本格的な固定床式接触分解

装置が建設された。しかしこの装置は終戦の前年空襲を受けて破壊され、結局本式の運転に入らぬまま敗戦を迎えた。

戦後蓋をあけてみると、アメリカでも活性白土はシリカ・アルミナに改良されていた上、固定床式から流動床式に発展しており、日米の技術力の差を感じさせられた。結果的にこれらの研究もまたアメリカの二番煎じに終わった。

### 5. Linde のモレキュラーシーブ

筆者は Barrer が戦時中に行った天然産ゼオライトによる  $n$ /イソパラフィンの分離研究からゼオライトに興味を持ち、同教授の過去の研究を調べ上げた。Barrer は 1938 年頃から各種天然産ゼオライトの吸着特性と結晶構造との関係を系統的に研究し、見事に分子ふるい機構を解明していた。彼はその後ロンドン大学に移り、更にゼオライトの合成研究に進んでいることを知った。

Union Carbide 社の子会社 Linde Air 社が Barrer の研究を応用して 1954 年頃から合成ゼオライトの工業生産を研究し、“Linde モレキュラーシーブ”の名で最初の 8 員環ゼオライト 4A (NaA) と 5A (CaA) を製品化したのは 1956 年である。同社はこの製品の性質と応用について同年 11 月にパリの国際工業化学会議で初めて講演発表した。会議前にそのプレプリントが日本化学会に送られてきた。

筆者はその当時たまたま同学会の『化学と工業』誌の編集理事を担当しており、兼てから Barrer の論文を調べていた筆者が、これらの資料を合わせてこのユニークな分子ふるい吸着剤を誌上に紹介することになった。翌年 1957 年 2 月号に掲載された『モレキュラーシーブ・性質と応用』がこれである。これがパリ会議の Linde 社の発表から僅か 3 カ月後であったため、意外にもこれがモレキュラーシーブに関して学会誌に発表された世界で最初の紹介論文となったことが後になって判った。

後日元祖の Barrer 教授から同教授自身の業績を多数引用したこの解説論文別刷の送付を請求されて恥ずかしい思いをした。筆者は「私はゼオライトに関しては全くの素人である」と弁解じみた手紙を添えて別刷をお送りした。折り返し同教授から丁寧な礼状を頂いて恐縮した思い出がある。

間もなく 12 員環のモレキュラーシーブ 10X (NaX) と 13X (CaX) の 2 種も製品化された。この当時活性白土やシリカ・アルミナ触媒による石油の接触分

解は、固体酸の作用によるカルボニウムイオン反応であることが広く認められていた。しかし後年合成ゼオライトが強力固体酸として登場してくるとは、誰も予想しなかったことである。

### 6. モレキュラーシーブとガスクロ

筆者はモレキュラーシーブの紹介論文を書いた縁で、初めて国内輸入代理店に送られてきたモレキュラーシーブ 4A, 5A, 10X, 13X の 4 種のペレット試料の提供を受けた。これが筆者が実物にお目にかかった最初である。これが製品化された 1956 年は、また同時にガスクロマトグラフが登場した年に当たる。この年初めてアメリカから数台の装置が輸入され、その 1 台が東京工大ス波研究室に設置された。同研究室ではこれを手本に 2 号機を工作メーカーと協力して製作した時、筆者はこれに便乗し協力して同型機を製作した。この手製のガスクロマトグラフは輸入品に劣らぬ性能で翌 1957 年 5 月から順調に稼動し始めた。島津製作所が国産装置第 1 号を製品化したのはその年末で、当時国内で動いていた装置はまだ十数台程度に過ぎなかった。

筆者は片手間にガスクロマトグラフィーの研究にも着手すべく、差し当たり国内では誰も持っていない筈のモレキュラーシーブ・ペレットを砕いてカラムに詰め、先ずテストに空気を注入すると Ca 型の 5A と 13X で見事に二つのピークに別れた。明らかに酸素と窒素で、これは初日の一発で大発見と興奮した。しかし念のため文献を調べると、到着したばかりの Anal. Chem. 誌の最近号にこの分析が発表されており、これまた二番煎じのヌカ喜びであった。

### 7. ゼオライト触媒の登場

合成ゼオライトは当初分子ふるい用吸着剤として注目され、その応用も開発されつつあったが、初めて触媒として登場したのは 4 年後の 1960 年である。同年 Mobil Oil 社の Weisz らは、筆者が持っていたのと同じ 4 種のモレキュラーシーブ・ペレットをそのまま触媒に使い、パラフィン炭化水素などを接触分解し、生成物をガスクロ分析した結果、CaX 触媒はシリカ・アルミナ触媒を遥かに上回る分解活性を示し、イソパラフィン、イソオレフィンが主生成物となることを発見報告した。筆者の研究生活でこの論丈程大きいショックを与えられたことは無かった。

かつて長らく石油接触分解の研究をした筆者の研究室には各種の接触分解装置があり、モレキュラー

シーブ試料もガスクロ装置も揃っていたので、筆者にその気があればその3年前にWeiszらと同じ実験ができた筈であった。しかし筆者にそのようなアイデアが浮かばなかったのは、むしろシリカ・アルミナ触媒の研究の経験が仇になった。活性なシリカ・アルミナ触媒の調製にはNaイオンなどの完全除去が重要なことが常識で、合成ゼオライトはシリカ・アルミナの酸性をNaやCaイオンで完全に中和したようなもので、これが固体酸性を示すとは到底考えられなかったからである。この論文から独善的な常識は時に非常識につながることを教えられる結果となった。筆者は直ちにCaXペレットでトレースしてみた処、まさしく報告通りの結果であった。

この研究がゼオライトの触媒作用を発見した最初で、石油分解触媒の主体がシリカ・アルミナからゼオライト系に代わったのを始め、これが端緒となって多方面にゼオライト触媒が応用されることになった。その後X型に代わり耐熱、耐酸性のY型ゼオライトや合成モルデナイトも製品化される一方、多価金属イオンやプロトンを交換したゼオライトの酸性発現機構も明らかとなり、世界的にゼオライト触媒ブームを巻き起こす幕明けとなった。

### 8. ゼオライト触媒の研究

当時筆者の主な研究対象は各種石油化学原料の合成であった。合成ゼオライトを形の上では日本に紹介した筆者としては、このブームのバスに乗り遅れる訳にはゆかなかった。そこで触媒ベース用の各種合成ゼオライトを入手し、1967年頃から研究に着手した。最初の研究はトルエンをメタノールでアルキル化し、テレフタル酸原料として重要なp-キシレンを選択的に合成する試みであった。この反応は一般のアルキル化触媒では、平衡論的に最も安定なm-キシレンが主生成物となり、p-キシレンは少量しか生成しない。ゼオライトの形状選択性を利用すれば、異性化反応を抑え分子径が最小のp-キシ

レンが主生成物になることを期待したのである。

筆者はY型ゼオライトを希土類イオンやプロトンで交換した触媒を使ってこの反応を行った処、p-キシレンが主生成物となり、約50%濃度で生成した。不十分なが一応初期の目的とした形状選択性の効果を達成することが出来た。この反応でH-モルデナイト触媒を用いると、Y型では生成しないベンゼンが多量に生成した。これはトルエンの不均化によるものと考えられ、メタノール無しでこの反応を行うと、トルエンからベンゼンとキシレンへの不均化反応が殆ど平衡値まで進むことを確認した。

これらの研究は1970年にJ. Catalysis誌などに最初の発表を行い、漸くゼオライト触媒屋の仲間入りをした。その後1976年に東京工大を、続いて1979年に東京農工大を停年退官するまで幾つかの研究を発表したが、現在から振り返るとこれらは最早古典に過ぎない。

その頃ある雑誌の解説に、形状選択性効果の点では8員環のA型と12員環のY型の中間の10員環ゼオライトが合成されれば、更に利用範囲の拡大が期待されると述べたことがあるが、その期待通り新たにZSM-5などが登場した。そろそろゼオライト触媒の研究も種切れになるかと思われた頃、この新種ゼオライトがカンフル剤となって一段とこの方面の研究が活発化したことは喜ばしいことである。

### 9. おわりに

以上昔話ばかりで恐縮であるが、筆者は研究生活の第一線を退いてからは一女子短大教授として「低レベルの化学」を教える身で、最近のゼオライト科学の進展については不勉強である。筆者の跡を継ぐ八嶋建明君は、飽きもせずゼオライト触媒ばかりいじくっているが、まだ種切れにならない処を見ると、ゼオライトの細孔はなかなか目詰まりしないようである。