

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

サウジアラビア・KFUPM での研究指導

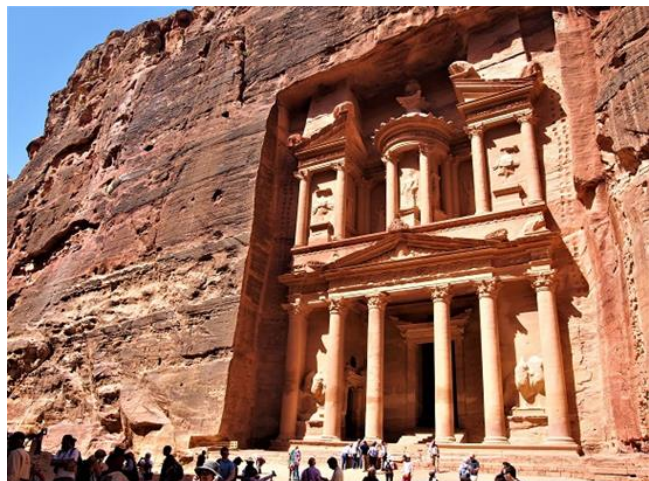
竹平勝臣

サウジアラビアは“サウド家のアラビア”であり、極めて特殊な国家である。このサウジアラビアで不幸な事件が持ち上がった。イスタンブールのサウジアラビア領事館でのサウジ人記者殺害疑惑である。筆者は 10 年近く前になるが、この国の大学 KFUPM の付属研究所で触媒の研究指導を 3 年間にわたって行った。その時の印象を思い出して纏めてみたい。

1. 砂漠の国へ

筆者は過去にフランスやノルウェーの数名のユダヤ系研究者との共同研究等の交流があつて、彼らの優秀さと発想の豊かさに魅かれるところがあり、彼らの思想の寄つて立つところに興味があつた。砂漠の国である中近東はこのユダヤ教を含めて、キリスト教それにイスラム教の一神教の発祥の地である。ユダヤ教は世界最古の宗教の一つであり、モーセのシナイ契約とそれに付随する伝承を重視し、トーラー（モーセ

五書）とタルムードを聖典とする。キリスト教は西暦 1 世紀にこのユダヤ教から分れて独立した宗教であり、新約聖書に基づきイエス・キリストを神、救世主として受け入れることにより、個々人が救済されることを信じる。これに対して、ユダヤ教では神の唯一性を強調し、人間の形をとった神というキリスト教の概念を排除する。さらに西暦 622 年にはイスラム教が生まれたが、これは唯一絶対の神、アッラーを信仰し、神が最後の預言者たる ムハンマド を通じて人々に下したとされるコーランの教えを信じ、これに従う一神教である。キリストに代表



ペトラ 宝物殿

される人の形をとる偶像崇拜を否定する点では、ユダヤ教はイスラム教に近い。もう一点、砂漠の国に興味を持ったのは、嘗てユダヤの国の隆盛と同時期にすぐ近くに栄えたナバテアの国である(『ナバテア文明』、ウデイ・レヴィ著、持田鋼一郎訳、作品社、2012)。その文化は現在、有名なペトラの遺跡等として残っているが、数多くの遺跡は未発掘のまゝであり、その民族の詳細についても不明な点が多い。ユダヤの国はその後も栄枯盛衰を繰り返して歴史に名を遺し、イスラエル建国にまで繋がっている。但し、現在のイスラエル国民は嘗てのセム系のユダヤ国民とは血統的には異なるようである。ナバテアの国はこの現イスラエルの南部の地中海岸から、隣国である現在のヨルダン、さらにはサウジアラビアまでの広域に渡っていたが、その国境は必ずしも明確なもので

は無かった。ユダヤの国の民は、後にローマ帝国によるディアスポラを経て国は消滅して行ったが、マサダの闘いにも見られるように、常に激しい戦いを続けて来た。これに反して、ナバテアの国の民は徹底した平和主義をとり、国境を守るための戦いを好まず、融通無碍に他国の文化を取り込むと同時に自国独自の優れた文化を作り上げた。彼らは数多のラクダの隊商を率いて地中海からアラビア海まで、アラビア半島を縦横無尽に交易して富を蓄積したと言われる。しかし、独自のキリスト教文化を育んだこの民族も歴史の流れの中で何処にか消えてしまった。彼らは、あるいは現在の遊牧民ベドウィンの人々の中に紛れ込んでしまったのかもしれない。

2. KFUPM への派遣の経緯

前章で述べた砂漠の国への興味に加えて、



KFUPMでの調印式(2009/05/17) 右からDr. Syed Ahmad Ali, Dr. Slaiman Al-Khattaf, Dr. Sahel N. Abdul-auwad (副学長), Dr. Shakeel Ahmed他

石油学会の日本-サウジアラビア間の石油精製と石油化学に関する交流会等に参加して来たこともあって、以前から中近東の砂漠の国に住むモスレムの人達の生活や考え方にも接して見たいとの思いがあった。KFUPM滞在への関心は、言うなれば、全くの好奇心からの発想である。

結果として、2009年から3年間に渡って、当時の国際石油交流センター（JCCP: Japan Cooperation Center, Petroleum；現在の和文名は国際石油・ガス協力機関）からの委託で、サウジアラビアのキングファハド石油鉱物資源大学（KFUPM: King Fahd University of Petroleum and Minerals）に触媒研究の指導に行くことになった。丁度、それまで広島大学で特任教授として続いていた NEDO プロジェクト「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発 - 定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開」の中での改質触媒開発の研究が一段落した時であった。当時筆者は 67 歳であったが、未だ研究から完全に足を洗う決断が出来ず、もう少し触媒の研究を継続できる機会を求めた。2009 年 4 月に、以前からの知己であった太陽石油（株）の幾島氏が JCCP に出向していて、中近東での触媒研究を指導するための派遣研究員を探しているとの話を聞いた。1 ヶ月単位でほぼ年 3 回、合計年間 3 ヶ月間程度の滞在であるとの事話を聞くことにした。東京と広島との中間、新大阪の駅で JCCP の担当の原氏と落ち合って派遣研究員の詳細について説明をお聞きして、結局お引き受けすることにした。

既に、当時、クウェートの KISR には日揮触媒化成（株）の東英博博士が、サウジアラビアの KFUPM には北海道大学の服部

英名誉教授が派遣されていたが、筆者の場合は KFUPM への追加の派遣であった。恐らく、中近東諸国の中でもサウジアラビアからの原油輸入量が群を抜いて大きいと言う事もあったのであろう。予備知識として得られた情報は、派遣先である KFUPM 付属研究所の石油精製・石油化学部門のセンター長はサウジアラビア人の Dr. Slaiman Al-Khattaf という人物であること、研究員としてはインド、パキスタン、バングラデシュ、レバノンなどの出身の人が多く、ポスドク即ち博士研究員としてはインド出身の 2 名が働いていること、研究内容は石油化学関連の触媒技術に関するものであるが、当時は炭化水素の部分酸化あるいは改質による水素製造のための触媒研究が求められている事等であった。これらの研究はいずれも筆者が今まで重点的に検討して来たものである。そこで、派遣時の研究課題として①炭化水素改質用触媒、②炭化水素部分酸化用触媒を取り上げ、さらに予備のテーマとして③炭化水素脱水素用触媒を追加してプロポーザルを作成して Al-Khattaf 宛に送った。次いで、派遣先 KFUPM での研究指導に向けての準備を行うと同時に、第一回の滞在の準備に入った。未だ研究テーマは決まっていなかったが、改質触媒、酸化触媒などは今まで用いていたものを何種類か用意した。さらに、ほぼ 1 ヶ月の滞在中は

KFUPM が提供する宿舎に住んで自炊生活をするので、そのための必需品を購入した。滞在する秋から冬に掛けては、現地は比較的爽やかな季節であるので、それに適した衣類、米の炊飯用の小型の電気釜やアイロン、それに現地で入手できない和風の菓子類などである。その他、食料や食器類などの日用品は現地で購入できる。JCCP の指示に従って、人間ドックに入っでの健康診断などの準備を終えて、第一回の KFUPM 滞在に向かった。

バイから、直接サウジアラビア国内のダーラン空港に飛ぶことも可能であるが、ダーラン空港がサウジアラビアへの出稼ぎの外国人たちで常に込み合っており、空港検査



図1. サウジアラビアKFUPMとKAUST

3. KFUPM との往復

KFUPM へは、最初は広島空港から仁川空港へのアジアナ航空便、次いで仁川空港からドバイ (Dubai) 空港へのエミレーツ航空便、さらに乗り換えてエミレーツ航空便でドバイ空港からバーレーン (Bahrain) 空港に飛び、バーレーン空港からは KFUPM からのタクシーを使って、バーレーンとサウジアラビアのダーラン (Dahran) とを結ぶキングファハド・コーズウェイを渡ってダーランの KFUPM に到着する (図1)。ド

に時間がかかることもあってバーレーン経由で入国することが殆どであった。ダーラン空港からも、バーレーン空港からもダーラン市街へのタクシーの所要時間はほぼ同じであった。帰国時も、バーレーン空港からドバイ空港-仁川空港経由で広島空港であったが、この時には仁川空港から広島空港への便が待ち時間が短くて便利であった。これに対して、出発時の広島空港から仁川空港へのアジアナ便は朝の便しかなく、且つ仁川空港からドバイへの便は深夜出発で

あり、待ち時間が長い。サウジアラビアへ行くのは10月から翌年の2月の間であり、仁川空港は冬季には滑走路には多量の積雪があり、凍結するほど寒くて、無為に長時間を過ごすのは苦痛であった。そこで、二回目からは出発便を福岡空港からの夕方のアジアナ便に変更して貰い、広島―福岡間は新幹線を使って、仁川空港での待ち時間を短くした。仁川空港は典型的なハブ空港であり、常に世界各国からの多くの利用客が見られるが、ドバイ空港はさらに大きなハブ空港として機能しており、南回りでのアジアと欧州を結ぶ路線であると同時に、中南米とアジアとの間を結んでの人の動きも激しい。特に夜間の飛行機の発着が多いようであった。また、韓国ウオン為替レートによる運賃などの変動で、仁川空港経由を避けるために、エミレーツ航空からカタール航空便に変更されることもあった。カタール航空便の場合には、関西空港―ドーハ（Doha）空港―バーレーン空港間の往復であり、関西空港と広島の間は新幹線を利用した。往きの関西空港出発は夜間であるので気が付かなかつたが、往復共に飛行機は我が故郷南伊予の上空を通過するのである。ドーハからの復便はインド洋からインド、ミャンマー上空を経て、北東方向に中国大陸を斜めに縦断し、上海上空から黄海に出て長崎上空に達する。次いで、阿蘇山、別府、愛媛の

三崎半島の上空を飛び、やがて故郷南伊予の宇和盆地が飛行機の右側の眼下にくっきりと見えるのが楽しみであった。その後は四国山地の上空を石鎚、剣山と飛んで徳島からは北上し、半円を描いて夕刻関西空港に着陸した。冬季の雪景色の四国山地の上空を西から東にかけて飛ぶと、母国に、故郷に帰って来たとの実感が湧くのが常であった。尤も、この飛行ルートはエミレーツ航空の場合でもドバイから関西空港に帰る便であればほぼ同じ筈である。

カタールの首都であるドーハにはアルジャジーラ（Al Jazeera）の本社がある。衛星放送でよく見ているが、欧米中心の視点とは異なり、アラブ諸国中で最も自由で、最も広い視点を持つテレビネットワークと評されていることが良く理解できる。最近も、サウジアラビアを中心とするイラン叩きの中で、唯一冷静に中立を保っていたのがカタールであるが、このカタール政府の放送こそがアルジャジーラである。アルジャジーラとは、アル（Al）が定冠詞であり、ジャジーラ（Jazeera）とは半島を意味する。この半島はカタールが半島であることも踏まえていようが、より広くアラビア半島を意味すると考えるべきであろう。また、サッカーの好きな人であれば、嘗ての“ドーハの悲劇”を思い出すであろう。



KFUPM内の宿舎

4. KFUPMでの研究開始

最初のサウジ訪問である。2009年10月16日(金)広島空港9:40発~仁川空港11:20着のアシアナ便、仁川空港23:55発~ドバイ空港10月17日(土)04:25着のエミレーツ便、さらにドバイ空港同日08:30発~バーレーン空港08:45着のエミレーツ便(発着時刻はいずれも現地時間)でバーレーンに着いた。バーレーン空港からはKFUPMと契約しているインド人が運転するタクシーでコース・ウェイを渡ってダーランに着き、コンパウンド(外国人専用居住区)方式のKFUPM構内にある宿舎に入った。宿舎は单身用に造られたもので、平屋建ての所謂1LDK構造で、それぞれ広い台所兼居間と寝室、バス・トイレがあり、台所にはオーブンや調理器具が整っており、洗濯機も備わっていた。寝室の前には塀で囲まれた庭があり数本の名も知らぬ木が植えられ、反対側の居間の後ろには夾竹桃の植え

込みがあって、いつも多くの小鳥が鳴いていた。KFUPMの構内には砂漠の国にしては多くの緑の葉を繁らせた木々が植えられており、外部からは正にオアシスの観がある程であった。これらを育てるには灌水が必須であり、地下水を汲み上げて灌水するためのプラスチック・パイプが木々の根元に張り巡らされていた。筆者のサウジアラビア行きでは、第一回は別として、その

後の殆どの場合、イスラムの休日に合わせて、到着日は木曜日だったので、翌金曜日にはタクシーを頼んでダーランの街に出て巨大なスーパーで滞在中の家庭用品、食品、洗剤などを購入し、翌土曜日からの勤務に備えた。

KFUPMとは道を隔ててすぐ隣にはサウジ・アラムコ本社があり、両者ともに全周囲が高い塀で囲まれており、出入口には機関銃を据え付けた衛兵が厳しく来客を監視している。いずれも、嘗てアングロ・サクソンが支配した国では良く見られるコンパウンド方式の施



Dr. Khaled S. Al-Sultan, KFUPM学長



KFUPM モスクと付属研究所

設である。サウジ・アラムコ社は、1933年にダーランに石油掘削の利権を獲得したスタンダード・オイル・オブ・カリフォルニア社が、テキサコ社と合併して、1936年にダンマン油田を掘り当てたことから出発している。1944年には社名をアラビアン・アメリカン・オイル・カンパニー（通称アラムコ）に変更し、さらに現エクソン・モービルの前身である米国の2社が経営に加わり、アラムコ4社と呼ばれた。その後、1962年にサ



Dr. Slaiman Al-Khattaf

ウジアラビア政府のヤマニ石油鉱物資源相によりアラムコ4社への政府の事業参加が検討されはじめ、1971年にはテヘラン協定、さらに

1973年のリヤド協定により、サウジアラビアの経営参加が深化して行き、最終的には1980年には政府の100%事業参加、即ち実質的な完全国有化が実現し、サウジ・アラムコとなった。KFUPMは、

サウジ・アラムコで働く人材を教育するために1963年に創設されたカレッジであったが、その後1975年には大学としての組織変更が行われた。当時の学長はDr. Khaled S. Al-Sultanであり、ミシガン大学での生産管理工学の博士号を持っているが、数多い王族の一人である。

筆者が研究指導を行ったのは、KFUPM付属研究所内の石油精製と石油化学研究センター（Center for Refining & Petrochemicals）であり、センター長がDr. Sulaiman Al-Khattafである。既に述べたように、彼にはサウジへの出発前に研究課題に関するプロポーザルを提出しており、その中では①炭化水素改質用触媒、②炭化水素部分酸化用触媒、③炭化水素脱水素用触媒の三つを取り上げておいた。先ず、Al-Khattafとの話し合いを持ったが、主たるテーマと予想していた①及び②は既にDr.

Shakeel Ahmed が研究を行っているとの事で、③のテーマで研究指導してほしいとの事であった。Shakeel は Al-Khattaf とは KFUPM を同期卒業しており、良きライバルでもある優秀な研究者である。但し、パキスタン人であるために、昇進などの点でサウジ人である Al-Khattaf とは差がついてい



Dr. Sahel N. Abduljawad

る。これは外国人研究者を多く抱えているサウジアラビアの研究所以ては極めて常の事である。Shakeel は Al-Khattaf とはあまりうまく行っていない様であり、他方 Al-Khattaf は筆者が Shakeel と組んで研究を行う事を望んでいなかった。筆者としては、十分に経験のある①若しくは②のテーマについて研究を行いたいとの主張をしたが、Al-Khattaf は受け入れようとはしなかった。JCCP の方針としては、派遣研究者はセンター長である Al-Khattaf の指示に従うようにとの事である。やむを得

ず、③の脱水素のテーマで、筆者が以前に検討したことのあるエチルベンゼンの脱水素によるスチレン合成触媒の研究を行うことにした。

5. エチルベンゼン脱水素触媒の研究

宿舎から KFUPM 附属研究所までは、徒歩で 20 分程度であり、途中には小さな森や花壇があって連日楽しい通勤であった。研究所の前にはモスクと大きな池があって、正面玄関の階段を上がると吹き抜けの大広間があり、そこに守衛さんが所員の出入りを監視していた。石油精製と石油化学センターは附属研究所の最上階の 5 階にあった。研究所の正面左側に見える小窓の多い部分は管理部門であり、研究所長兼副学長の Dr. Sahel N. Abduljawad の指揮下で多くの人々が働いていた。この副学長の専門は土壌学を中心とする土木工学であり、筆者は



触媒活性試験装置、R. Jermy Balasamy と Alam Khurshid

着任当初に挨拶に訪問し、その後も何度か会って話したことがあるが、温厚な人格者であり研究所内でも人望の厚い人物であった。

筆者には研究所 5 階のセンターの一郭に居室が与えられたが、居室の窓越しに高い塀に囲まれたサウジ・アラムコの敷地が見下ろされ、緑に溢れた社員の住宅地が広がっていた。初日には Khattaf から実験室と研究スタッフの紹介があつて、翌日から直ちに研究を開始した。先ず、触媒の調製は筆者自身が担当した。今までの経験に基づいて、触媒前駆体として種々の金属で部分置換した Mg-Al 系ハイドロタルサイト (HT) を共沈法により調製し、これを焼成して触媒を調製した。手伝って呉れるスタッフは触媒分析や反応装置の準備等を担当するパキスタン人の Alam Khurshid と触媒活性試験を担当する博士研究員のインド人の R.

Jermy Balasamy であった。Alam は JCCP の研究者招聘制度の下に日本にも研修にやってきましたことがある経験豊かな研究員であり、各種の分析機器や反応装置の保守管理など筆者の研究の遂行に当たって殆どの件でお世話になった。Jermy はインドの大学を卒業後、韓国の釜山大学でポスドクを経験した後に KFUPM に来ており、未だ新人であった。

現在、実用されているエチルベンゼンの脱水素触媒は K-促進 FeO_x と称される鉄系触媒であり、スチームを使用しているためにエネルギー多消費型プロセスであること、K のマイグレーション、それに Fe^{3+} 活性種の還元とシンタリングによる活性劣化が問題となっている。これを解決するための代替法としては、スチームレス脱水素のための新触媒の開発あるいは省エネルギー型の酸化脱水素反応が考えられる。前者の

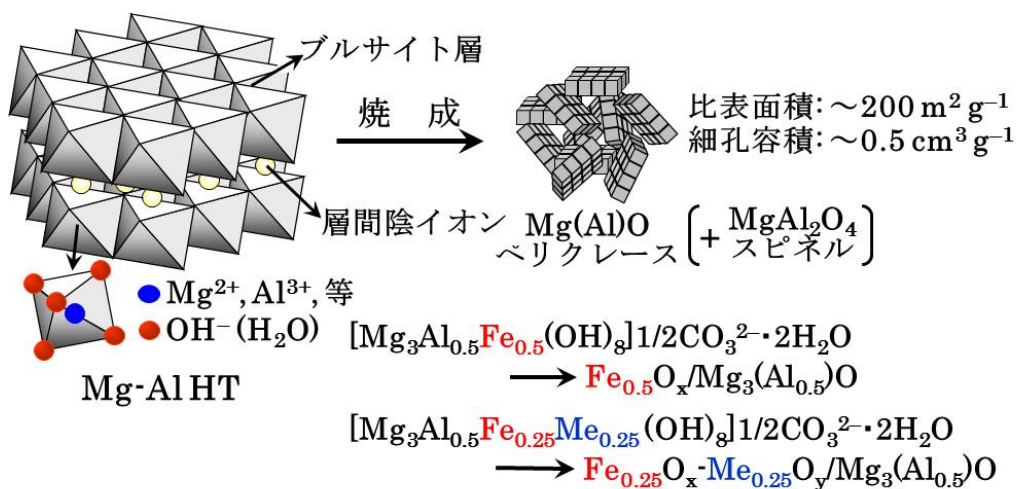


図2. HTからのFe系触媒の調製

新触媒としては塩基成分 K_2O 代替のための MgO の使用、 Fe^{3+} のシントリング抑制のためのバインダーとしての Al_2O_3 の添加が考えられる。そこで、 $Mg-Al$ HT を原料として Fe 系触媒を調製することにした。 Mg_3-Al HT の Al^{3+} の $1/2$ を Fe^{3+} で置き換えた前駆体から得られた触媒の基本組成は $Fe_{0.5}/Mg_3(Al_{0.5})O$ であり、さらにその Fe^{3+} の $1/2$ を他の金属 Me^{2+} (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} および Ni^{2+} ; 金属の価数は使用した原料中のもの) で置換した触媒 $Fe_{0.25}-Me_{0.25}/Mg_3(Al_{0.5})O$ 触媒を調製した (図 2)。この調製法によれば、HT 前駆体の規則的な構造から高分散の活性点と活性 Fe^{3+} 種と隣接金属種及び担体成分との間に強いシナジーが生まれ、高い活性と耐久性が発現すると期待される。活性試験は触媒 0.15 g 、液体エチルベンゼン 0.08 ml min^{-1} (0.7 mmol min^{-1}) および $He\ 100\text{ ml min}^{-1}$ のスチームレス条件下 550°C で行った。スチームレス条件下では、 $Fe_{0.5}/Mg_3(Al_{0.5})O$ 触媒は実用触媒 K -促進 FeO_x よりも高い活性と耐久性を示した (図 3)。この時、同様な方法で調製した Fe_1/Mg_3O および Fe_1/Al_1O 触媒は反応中に $Fe^{3+} \rightarrow Fe^0$ の還元による活性劣化が起こり、顕著な炭素析出によって反応管

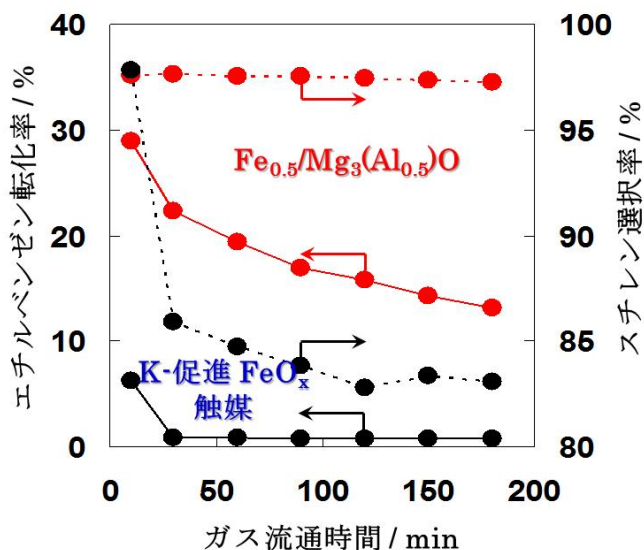


図3 $Fe_{0.5}/Mg_3(Al_{0.5})O$ 触媒の活性

が閉塞した。塩基成分の Mg とバインダーとしての Al_2O_3 の役割が重要であることが理解される。

なお、この研究では、KFUPM の分析機器のみでは十分な触媒構造解析が出来ないので、日本国内の各大学の研究室において協力を得た。BET- N_2 吸着、 CO_2 -TPD、XRD は広島大学の佐野先生、 H_2 -TPR および XPS は愛媛大学の八尋先生、XAFS は京都大学 (現首都大学東京) の宍戸先生、そして Mössbauer は東京大学の野村先生である。他の AA、DT-TGA および FT-IR は KFUPM において行い、いずれの分析も前駆体の HT と焼成後の触媒の両者について行った。

XPS および Mössbauer による分析結果では、焼成によって $Mg^{2+}(Fe^{3+}, Al^{3+})O$ ペリクレーズ相が $Mg^{2+}(Fe^{3+}, Al^{3+})_2O_4$ スピネル

表1. $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 触媒の H_2 -TPR

| 触媒 (pH) | $\text{Mg}^{2+}/$ ($\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{n+}$) | ピーク 温度 / °C | $[\text{H}_2\text{消費量}]_{\text{max}}$ /mol molFe ⁻¹ |
|---|--|----------------|---|
| $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}(10.0)$ | 3/1 | 391 | 0.0220 |
| $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_2(\text{Al}_2)\text{O}(10.0)$ | 2/2.5 | 400 | 0.0680 |
| $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_4(\text{Al}_{0.25})\text{O}(10.0)$ | 4/0.75 | 396 | 0.0715 |
| $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}(9.5)$ | 3/1 | 410 | 0.0451 |
| $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}(10.5)$ | 3/1 | 409 | 0.0371 |

相に変化する過程で微粒子化し、結果としてスピネル中の Fe^{3+} 活性種が触媒粒子の表層に局在することにより活性が向上することが分かった。また、 $\text{Fe}_{0.5}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 触媒中の Mg を、やはり Zn-Al HT 構造をとる Zn に置き換えると、活性が低下することから、塩基としての MgO 種の活性への寄与が大きいことが確認できた。この塩基強度の変化は吸着 CO_2 の FT-IR 分析で確認できた。即ち、Mg/Zn 比が大きくなると 1334 cm^{-1} の $\nu_{\text{asym}}\text{O-C-O}$ と 1334 cm^{-1} の $\nu_{\text{sym}}\text{O-C-O}$ の吸収が強くなり、 $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ 上での二座配位炭酸イオン量が増大すること、即ち触媒の塩基強度が大きくなることが分かった。

さらに $\text{Fe}_{0.25}\text{-Me}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 触媒による反応の結果では、活性は $\text{Fe-Co} > \text{Fe-Fe} > \text{Fe-Ni} > \text{Fe-Zn} > \text{Fe-Cu} > \text{Fe-Mn} > \text{Fe-Cr}$ の序列となり、Co の添加によるのみ活性の向上が認められた。また、これらの触媒の DT-TGA および H_2 -TPR による分析結果では、Me が Cu, Cr および Mn の場合には焼成中に相分離が起きて添加金属の酸化物が

遊離すること、Co, Ni および Zn の場合にはこれらの金属種が構造中に取り込まれることが分かった。高活

性を示す Fe-Co 系触媒の場合には、 $\text{Fe/Co} = 1/1$ の組成で最高活性が得られ、さらに Co 量を増大させると CoO_x が相分離して炭素析出が起こり易くなりスチレン選択率が低下した。最高活性を示す $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 触媒の Co K 吸収端 XANES の測定結果では、触媒調製中に原料として用いた Co^{2+} が部分的に酸化されて $\text{Co}^{3+/2+}$ の混合原子価状態になり、且つ焼成後には Fe^{3+} と Co^{3+} とを含んだ $\text{Mg}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2\text{O}_4$ スピネル微粒子が触媒粒子の表層に局在していることが分かった。

この $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 触媒を調製する際に、 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{n+})$ 組成を変え、前駆体の HT を共沈で調製する時の水溶液の pH を変えると、 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{n+}) = 3/1$ で且つ pH = 10.0 の時に最高活性が得られた。これらの触媒の H_2 -TPR 測定結果を表 1 に示す。テストした触媒中では $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}(10.0)$ 触媒が共沈時に最も良く成長した HT 結晶構造をとり、焼成

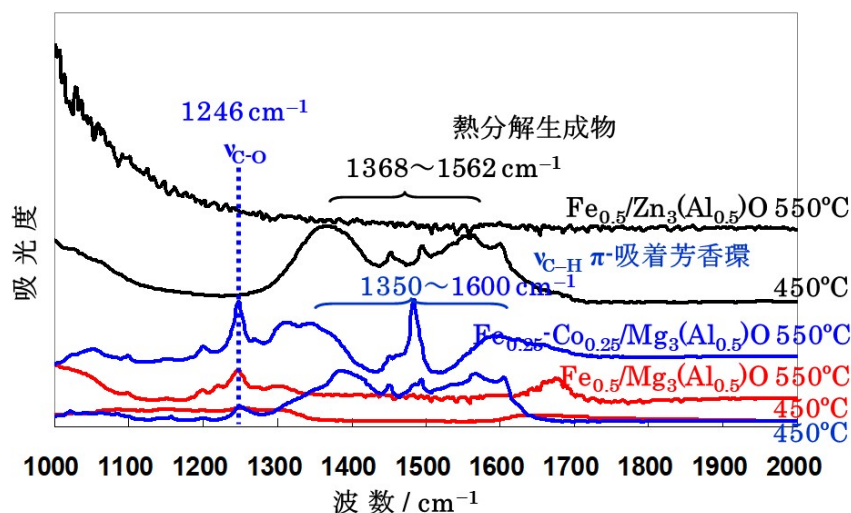


図4. 触媒上に吸着したエチルベンゼンのFT-IR

後の触媒の H₂-TPR では最も低い Fe³⁺→Fe²⁺還元温度と最も小さい H₂消費量を示した。これは Fe³⁺/Fe²⁺酸化/還元系が安定化すると同時にその酸化/還元サイクルが加速されたことを意味し、結果として触媒活性が向上したと考えられる。

触媒上のピリジン吸着 FT-IR の測定結果では、その L-酸強度が Fe_{0.25}-Co_{0.25}/Mg₃(Al_{0.5})O > Fe_{0.5}/Mg₃(Al_{0.5})O >> Fe_{0.5}/Zn₃(Al_{0.5})O の序列となり、Fe_{0.25}-Co_{0.25}/Mg₃(Al_{0.5})O 触媒でのみ 1616 cm⁻¹に強い L-酸点の吸収が現れ、Fe³⁺(-O-Co^{3+/2+})構造によって Fe³⁺上に強い L-酸点が生成していると推定された。さらに触媒上に吸着させたエチルベンゼンの FT-IR 測定結果では(図4)、

Fe_{0.5}/Zn₃(Al_{0.5})O 触媒上では 450 °C で 1368~1562 cm⁻¹ に熱分解生成物によると思われる吸収が認められたが、反応温度の 550 °C では完全に分解されて消滅した。

Fe_{0.5}/Mg₃(Al_{0.5})O 触媒上では、450 °C

で 1246 cm⁻¹に吸着 CO による吸収が弱く現れたが、550 °C では殆ど認められなかった。この CO の吸収は活性を示す Fe_{0.25}-Co_{0.25}/Mg₃(Al_{0.5})O 触媒上では強くなり、それと同時に 1350~1600 cm⁻¹に新しく π-吸着した芳香環によると思われる吸収が現れ、両者の吸収は 450 °C から反応温度 550 °C に温度を上げるとさらに強くなった。これ

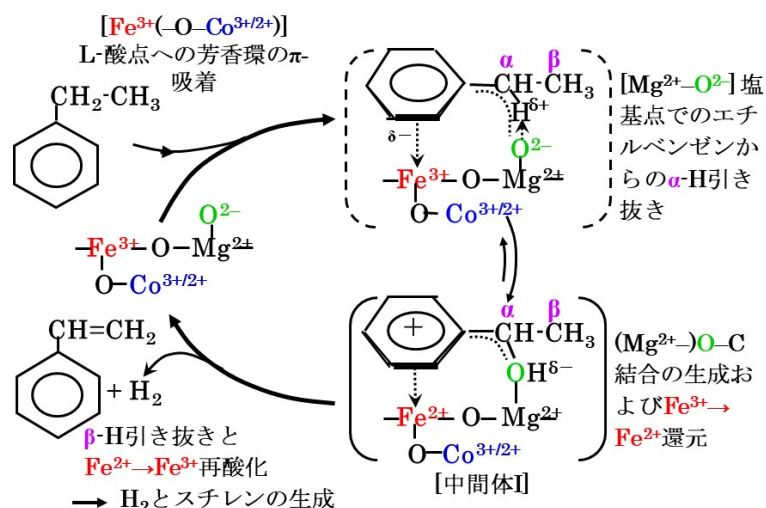


図5. Fe-Co/Mg(Al)Oの触媒作用機構

らの結果から、L-酸点上の芳香環の π -吸着および C-O 結合の吸収はいずれも活性な $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 上で最も強く、 $\text{Fe}_{0.5}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 上では弱くなり、 $\text{Fe}_{0.5}/\text{Zn}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ 上では熱分解反応のみが起こることが分かった。つまり、エチルベンゼンの脱水素反応での中間体は Fe^{3+} L-酸点上に芳香環が π -吸着し、且つ Mg^{2+} 上に $\text{Mg}^{2+}\text{-O-C}$ 結合が生成したものであると推定された。

以上の結果から、次に述べるような Fe-Co/Mg(Al)O 触媒の作用機構が推定される (図 5)。まず、エチルベンゼンの芳香環が触媒上の $[\text{Fe}^{3+}(\text{-O-CO}^{3+/2+})]$ L 酸点上に π -吸着され、次いで $[\text{Mg}^{2+}\text{-O}^2\text{-}]$ 塩基点でエチル基の $\alpha\text{-H}$ が引き抜かれる。ここで $(\text{Mg}^{2+}\text{-})\text{O-C}$ 結合が生成し、同時に芳香環からの電子移動により $\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ の還元が起来て中間体 I が生成する。続いて $\beta\text{-H}$ の引き抜きと $\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$ の再酸化が起きて、結果として H_2 とスチレンが生成して活性種 $[\text{Fe}^{3+}(\text{-O-CO}^{3+/2+})]$ が再生する。この Fe-Co/Mg(Al)O 触媒は Fe-Co の担持量によって活性劣化の度合いが異なる。即ち $\text{Fe}_{0.25}\text{-Co}_{0.25}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ では反応中に活性劣化が認められるが、担持量を低下させて $\text{Fe}_{0.1}\text{-Co}_{0.1}/\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.5})\text{O}$ にすると転化率は低下するが、反応中の活性劣化は殆ど認められな

い。いずれの場合もスチレン選択率はほぼ 98% を維持している。

6. 研究の纏め

以上が 2009~2010 年にかけて通算して 3 年間、KFUPM に滞在した時に得られたエチルベンゼンの脱水素の研究の結果である。実質合計 9 ヶ月間強の滞在であったが、多くの皆様の御協力を得て以下の 4 報の論文を發表することが出来た。

1. R.J. Balasamy, A. Khurshid, A.A.S. Al-Ali, L.A. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, Ethylbenzene dehydrogenation over binary $\text{FeO}_x\text{-MeO}_y/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ catalysts derived from hydrotalcites, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 225–234.
2. R.J. Balasamy, A. Khurshid, A.A.S. Al-Ali, L.A. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, Ethylbenzene dehydrogenation over binary $\text{FeO}_x\text{-MeO}_y/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ catalysts derived from hydrotalcites, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 225–234.
3. R.J. Balasamy, B.B. Balatope, A. Khurshid, A.A.S. Al-Ali, L.A. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S.

Al-Khattaf, Ethylbenzene dehydrogenation over $\text{FeO}_x/(\text{Mg,Zn})(\text{Al})\text{O}$ catalysts derived from hydrotalcites: Role of MgO as basic sites, *Appl. Catal. A Gen.* 398 (2011) 113–122.

4. B.B. Balatope, R.J. Balasamy, A. Khurshid, L.A. Atanda, H. Yahiro, T. Shishido, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, Catalytic mechanism of the dehydrogenation of ethylbenzene over Fe-Co/Mg(Al)O derived from hydrotalcites, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 118–126.

これらの論文発表はセンター長である Al-Khattaf が極めて強く望んでいたものであり、JCCP の派遣研究員としての義務は達成できたものと思う。筆者自身も最後のライフワークとしての HT からの触媒調製の研究に某かの結果を追加することが出来た。

7. サウジアラビアと世界との関わり

KFUPM では世界各国の大学との連携に鋭意努力しており、日本

からの研究者はもとより、折に触れて各国の研究者が訪問している。筆者の滞在中にもオレフィンのメタセシス触媒開発でノーベル賞を受けた R. H. Grubbs を始め、ミュンヘン工科大学の J. A. Lercher、スペイン、サラゴサ大学の L. A. Oro、チェコ、ヘイロウスキー研究所の J. Čejka 等の研究者が KFUPM に訪問していた。

最近、とはいってももう既に 9 年前の 2009 年のことであるが、サウジアラビアの紅海沿岸のチュワルに KAUST (King Abdullah University of Science and Technology) が開校した (図 6)。筆者は KAUST の開校式に Al-Khattaf と共に参加した。チュワルの KAUST に行くには、ダーランからジェッダまでは飛行機で約 3 時間、それからタクシーでほぼ 1 時間を要する (図 1&7)。ジェッダはイスラムの聖地であるメッカへの入り口として栄えた美し



KAUST遠望、研究室、実験室
並びに建物の外観

Shih Choon Fong
(施春风) 初代学長

図6. KAUST (King Abdullah University of Science and Technology)

い港湾都市である。ジェッダへは以前にやはりダーランから飛んだことがある。石油学会の日本-サウジアラビア二国間交流会でKFUPMでの何回かの定例の会議に参加した後でジェッダ大学を訪問した折であった。チュワルからさらに1時間北に走るとラービグであるが、ここには住友化学とサウジ・アラムコとの合弁企業である Petro Rabigh がある。KAUST への出入りは厳戒を極めており、入口の監視所で念入りなチェックを受けパスポートを預けての入所である。開校式のセレモニーへの参加と学内の見学は2泊3日の慌ただしい滞在であった。KAUST 構内はビジター用の宿舎や学生のための寮、それに立派な食堂・レストランなどが完備しており、研究室も豊富な資金を偲ばせる種々の高価な装置が並んでい

た。未だ、開校したばかりとあって内部は閑散としていたが、教員、スタッフはほぼ全員が外国からの招聘であり、大学院のみで構成される国際大学院大学ということで学生の70~80%が外国からの入学生であった。初代学長



Jean-Marie Basset.

にはシンガポール国立大学の学長であった S. C. Fong が着任しており、筆者の研究が関連する触媒研究センターの所長にはフランス、リヨンの触媒研究所の所長であった J.-M. Basset が着任していた。もう一つ、サウジアラビアでは珍しく KAUST は男女共学の大学であることも付け加えておく。

8. 研究指導を終えるにあたって

2009~2011 年の3年間、1ヶ月毎に年3回の滞在であったが KFUPM を訪問して、無事、研究指導を終えることが出来た。しかし、現地での研究指導の中でいくつか気になることもあった。

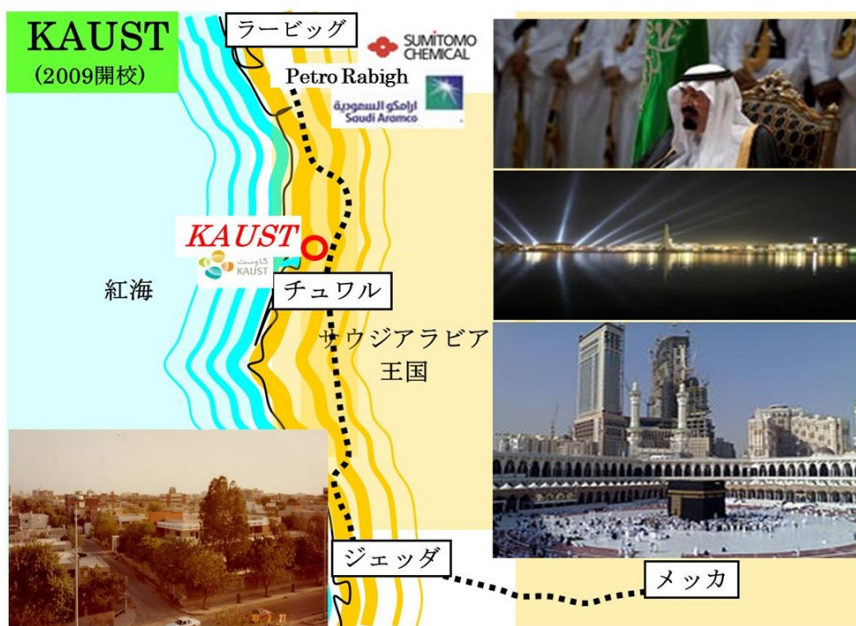


図7. KAUSTの周辺

一つは、KFUPM での博士研究員として共に研究を行っていた Jermy (R. J. Balasamy) と Tope (B. B. Balatope) の将来についてである。二人ともにインド人であるが、Jermy はキリスト教徒であり、Tope は仏教徒である。いずれもサウジアラビアに長期にわたって滞在するのは難しいであろう。若い研究者にとって、その将来のためには論文発表は重要であり、できるだけ論文中に共同研究者として名前を連ねたつもりである。上記の 4 報の発表論文中の A. A. S. Al-Ali および L. A. Atanda は Al-Khattaf が大学で教えていた学生であり、前者はサウジアラビア人、後者はナイジェリア人であるが、二人ともに実際の研究への関与度は極めて低い。彼らの名前を加えたのは Al-Khattaf の希望を入れてのことである。筆者はインド人博士研究員の二人と共に触媒に関する国際会議に出席できればと考えて、最後の年 2011 年にグラスゴーで開かれる EuropaCat X での研究発表を目論んだ。しかし、Al-Khattaf は彼らの海外学会への出席には同意して呉れず、筆者の海外の学会出席に関しても JCCP の業務とは必ずしも合致しない部分があるようで、結果として不発に終わってしまった。それぞれ Jermy と Tope の発表者名でポスター発表を 2 件申し込んでいたが、結局は、参加発表を中止することになった。但し、2010

年に JCCP には新しく高価な反応装置兼分析装置を購入して貰っていることもあり、旅費などでこれ以上の金銭的負担は掛けられないというやむを得ない事情もあった。

もう一つは、この反応兼分析装置に関するものである。2010 年の滞在中に JCCP から様子を見に来た原氏に、反応装置が一台しか無くて数名が共用するために使用時間が限られているとの話をしたところ、新規に反応装置を購入しても良いとの事になった。そこで、JCCP との打ち合わせを行いながら、半年以上の時間をかけてその内容を精査して、日本ベル (株) に設計・制作を依頼した。同社が反応装置ばかりでなく、分析装置にも優れたスキルを有することもあって、KFUPM では不足しているガス分析関連の装置をも組み込んだ多目的で且つ汎用性の高い装置を製作して貰うことにした。但し、装置の購入価格は JCCP で予想していたものよりもかなり高額になったようである。さらに、その制作の途中で 2011 年 3 月 11 日に東日本大震災が生起した。幾つかの部品が東北地方で制作されるものであり、装置の完成に遅れが出てしまったが、2011 年の秋からの研究指導には間に合わせる事が出来た。しかし、残念ながらこの装置については、他の人達は先に使用したようであるが、筆者は左程の使用をしないままで KFUPM 滞在を終えることになってしまっ

た。JCCP にはこの装置の購入に当たってはかなりの無理をさせてしまったようでもあり、今となつてはこの装置が効果的に利用されていることを望むのみである。

最後の一つは、サウジアラビアの国内事情である。Al-Khattaf が望んだように、大学であれ、研究所であれ、研究の成果としては論文が出るのが望ましい。しかし、開発途上国の常として研究論文が出にくい状況にあることが問題を複雑にしている。実は、2011 年の滞在中であったが、突然 Al-Khattaf が我々に謝礼として幾許かのお金を渡したいと申し入れてきた。彼にしてみれば、この謝礼は彼個人ではなく KFUPM としての謝礼であり、サウジアラビアにおいてはさほど不思議なことではなかったのであろう。筆者はこれを受け入れるかどうか悩んだが、断るのも拙いかと考え、JCCP には事情を報告した上で受け入れることにした。ところが、親しくしていたある研究員から、サウジアラビアの幾つかの大学が“金銭で論文を買っている”ことが国内の新聞で批判されていることを聞いた。その中に KFUPM も入っているとの事であり、彼は敬虔なモスレムとしては看過出来ないことであると嘆いていた。研究を行うにはお金は必須であるが、論文として纏める力のない場合には、幾許かのお金で外人部隊の力を借りることもありそうである。このよう

な話を聞いてしまうと、一研究者としては KFUPM での研究指導を続けることにも疑問が出て来た。

JCCP の政策としての産油国へ援助という点では研究指導もその一助となり得るし、筆者個人としても研究を続けられたことは幸せであった。しかし、このような KFUPM の状況の下では、一研究者としてはそろそろ研究指導を終えても良いのではないかと考えた。丁度、2011 年に 70 歳の誕生日を迎えることもあって、KFUPM での研究指導生活を終えることを決断した。センターの研究員の皆さんに挨拶をしたのが、丁度 2011 年 2 月 15 日、奇しくも筆者の誕生日であった。その後、研究所長にも挨拶をして KFUPM 滞在を終えた。

9. 砂漠の生活雑感

当初、KFUPM に着任した当時、もの珍しさもあって周辺の写真を撮って家族に送ったことがある。長女からの返信メールに、“文化（文明？）の地の隣の国ですね”との文言があった。将に、滞在を終えようとする時にこの言葉を思い出した。文明は別として、文化とは石油マネーで買えるものでは無い。残念なことに、ペルシャ湾岸のダーラン近傍には、サウジ・アラムコなどの近代文明はあるが、この文の冒頭に述べたユダヤやナバテアの国を想起させる文化は皆無であった。しかし、ジェッダ等の紅海沿岸は嘗てナ

バテア国のラクダの隊商がサバ王国（現イエーメン）の乳香やアジアの香料を地中海の港まで運んだおよそ 3,000 Km の道の途次にある。しかも、ユダヤもナバテアのいずれの国民もセムの人達であり、もともとは砂漠の民である。ユダヤ教が生まれ、キリスト教が派生し、イスラム教が生まれたのは砂漠である。我々が学んできた世界史にはイスラムの歴史は殆んど触れられていない（『イスラームから見た「世界史」』、タミム・アンサーリー著、小沢千重子訳、紀伊国屋書店、2011）。しかし、世界におけるイスラム社会の存在は、地中海から中近東、さらにはアジアにかけての歴史の中でも、現在のその膨大な人口の点でも、また IS を始めとする現実の世の動きの点でも無視することは出来ない。

嘗て、『砂漠の思考・森林の思考』と題して一神教と多神教の文化の比較を行った著書があった（鈴木秀夫著、NHK ブックス 312, 1978）。この著者は理学部地理学の博士であり、地理学の視点から一神教の誕生を説いてみせた。森林の思考とは、極端に言ってしまうと「世界は永遠に続く」というものであり、砂漠の思考とは、全く反対で「世界は始まりと終わりがある」というものであろう。森林と砂漠という分け方は現代の気候と必ずしも対応しているものではない。世界の人々は、古く 5,000 年前、地球が砂

漠化していた頃の思考方法を綿々と受け継いでいると言う。何千年前に育まれた思考方法は、現代の人間に明らかな影響を与えているとも言う。森林の思考を代表する地域は東南アジアから日本であり、これに対して砂漠の思考を代表するのは欧米諸国である。砂漠では、生き残るために最も重要なことは水を見つけ、食べ物を見つけることであり、そのためには、はるかな距離を動かなければいけないし、広大な範囲を視野に入れて行動する必要がある。従って、砂漠の民は、まさしく鳥のように上から自分を俯瞰して、全体を認識する。反対に森林の中では湧水が絶えないから、その必要はないし、周囲を木々に囲まれていて視野が狭く、人間は森林の中から上を見ることになる。砂漠的思考の「上からの視点」が、天、すなわち一神教の神を生み出したと言えよう。一神教の神とは、人の運命を司り、力を動かし、我々を超越するものである。

森林では、草木は地面から生まれて成長し、開花し、やがては枯れるが、また新たな芽吹きがある。即ち、万物は流転して繰り返すので、喫緊の決断は不要であり、判断には保留が伴い得る。また、森林は東へ行けば実りの木があり、西へ行けば滝があり、北へ行けば動物がいて、南へ行けば草地がある。オプションが多様であり、いずれもが恩恵をもたらす多神教の母体である。これに対し

て、砂漠では全てが不毛であり、草木は極めて希にしか育たず、再生は期待できない。即ち、天地創造と終末が支配する世界であり、生き延びるためには逡巡は許されず、速やかで且つ的確な決断が必須である。一神教の世界である。しかし、砂漠にあっても、あらまほしきは先達である。恐らく、元始太陽や月等から生まれた多くの神々を信じていた人たちの中から、モーゼ、キリストあるいはムハンマドのように神の啓示を受けた人達が現れて、唯一の神への信仰を民人に教え諭したのであろう。それに共鳴する人が多く出たことも、砂漠での生活とは切り離せないであろう。砂漠にすむ人々の思考は厳しくも透明性を高めざるを得ない。我々森林に囲まれて暮らし、未だに八百万の神々を切り捨てることのできない我々の思考とはおのずから異なってくるのは必然でもあろう。

別の言い方をしよう。森林の思考は慎重であり、砂漠の思考は決断を求める。森林ではわからなければその場にとどまることができるが、砂漠では分らなくてもどちらかの道に進まないと生きてはいけない。近代の学問は、西洋の砂漠的思考の中で、間違いを恐れずに果敢に判断したことを伝えあい批判しあうことによって発達した。森林的な日本は、近代の学問を受け入れたけれども、かなり違った学問を発達させた。確かな

ことだけを職人的に丁寧に積み上げ、確かでないことには係わろうとしない。ともすると群れをつくりやすいのが日本人の科学の特徴でもある。

冒頭にユダヤ系の研究者のことを述べた。ユダヤ系科学者の独創的な研究はアインシュタインの例を引くまでも無く、あまねく世に知られている。筆者の知るユダヤ系研究者たちも独創性豊かな研究を展開している。但し、現在の彼らの生活環境は砂漠とは無関係であるのは論を俟たない。サウジアラビアでの研究指導を振り返りながら、歴史の中に消えたナバテアの民の残した多くの遺跡をも含めて、砂漠での生活が人類に残した大きな功績について想いを廻らす昨今である。

2018.04.01

P.S.

前記1～9章の内容は、もう10年近くも前になるサウジアラビアでの研究生生活を思い出しながら備忘録の心算で纏めたものである。ところが、つい最近であるがイスタンブールのサウジアラビア領事館でのサウジ人記者殺害疑惑事件が起こった。常々、サウジアラビア政府を批判してきたジャーナリストのジャマル・カショギ氏は10月2日にトルコ・イスタンブールのサウジ総領事館に入った後、行方不明になった。ロイター通信などによると、トルコ

当局が新たに捜索したのはイスタンブール近郊の森と約 90 キロ離れた場所にある農場。当局はカショギ氏が 2 日に総領事館で殺害され、殺害への関与が疑われる人物の車がこれらの場所に立ち寄った可能性があるともみている。トルコメディアによると、当局は 19 日までにこれらの車についても捜索したようである。尤も、ジャマル・カショギ氏はサウジの聖地メディナの名家の出身で、嘗てはサウド王室の顧問を務め、かれの叔父は有名な武器商人でもあり、その内情は複雑である。また、嘗てテロ活動で世界を震撼させ、最後は米軍により殺害されたオサマ・ビン・ラディンもサウジアラビアの出身である。その豊かな石油で世界に強い影響力を持つサウジアラビアであるが、この国のオイル・マネーについては暗い霧が付きまとう。近代文明を取り込むべく努力はしているが、文化の香りには欠ける国である。文化は言葉通り **culture** であり、営々と耕して、築き上げて行くべきものであろう。やはり、カタールやイラン、それに、破壊され尽くしたが嘗ての古都バグダードの国イラク、やはり古都であり現在紛争の最中にあるダマスカスの国シリアなどの存在を認めて行かなければ、中近東の国の理解は偏ったものにしかならないであろう。

いずれにしても、我々の世界はいまや、中近東、即ちアラビア世界を離れて語るの

は難しいかに見える。アラビア数字を用いることによって壮大な科学を建築し、コーヒー、アルコールなどのアラビア由来の日常品によって快適な生活を楽しんでいる我々は、アラビア文化の遺産の中で呼吸しているとも言えよう。今は忘れられてしまったイブン・スィナー（アヴィセンナ）、イヴン・ルシュド（アヴェロエス）、アル・ラーズィー（ラーゼス）等の中世アラビアの天才たちが精力的にギリシャ文化を翻訳し、それに注釈を加えてヨーロッパに伝えただけでなく、彼らは独自の創造的精神に富んだ多くの科学・技術や芸術を残している。アラビア語で書かれたがゆえにその後の歴史から消えた数学、天文学、物理学、化学、地質学、薬学、医学等の科学、特に実験・実証に基づく科学がアラビア文化の特徴であり、さらには音楽や詩文などの芸術についても多くの優れた遺産があることが確認されている（『アラビア文化の遺産』、ジクリト・フンケ著、高尾利数訳、みすず書房、2003）。嘗ての中世ヨーロッパは西方教会キリスト教のスコラ学による厳しい監視下で自然科学や芸術は逼塞し、見るべきものはない時代が長く続いた。その暗黒の世界の中にアラビア文化がシチリアのパレルモ、スペインのコルドバやトレドを経てアラビア語を介して伝えられ、ロジャー・ベーコン、トマス・アキナス、アルベルトゥス・

マグヌス、レオナルド・ダ・ヴィンチ、ガリ
レオ・ガリレイ等のヨーロッパ人の最初の
自由な羽ばたきに直接的な影響を及ぼした
のである。ヨーロッパのルネッサンスを花
開かせたのもアラビア文化の影響である。
もう一度アラビア文化が残したものを振り
返って見てもよいのではなかろうか。

2018.11.25