

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

シリカ・アルミナ系触媒雑感

薄井 耕一

1. はじめに

シリカ・アルミナ系触媒（担体）を広義に解釈し粘土（酸性白土）までを含ませて頂く。

シリカ、アルミナといえば、海面下約 16 km までの地球表面を構成する元素の割合を示すクラーク数で 1～3 位を占める酸素、珪素およびアルミニウムから成っている（計 82.9%）。

更に、シリカゲル、アルミナゲルの主体はコロイド粒子であり、今風にいえば「ナノテク」の申し子のようなもので、ナノテクが騒がれる遙か以前から存在し、それらのもつ触媒能、吸着能が工業的に利用されていたのである。

以下シリカゲル、アルミナゲル、粘土の順に思いつくまま述べさせていただきます。

2. シリカゲル

シリカゲルは、A型とB型に大別される。前者は小孔径、高表面積、後者は大孔径、低表面積を特徴とし、前者は乾燥状態で水に触れれば破砕するが後者は破砕しない。

シリカゲルの細孔構造として以前は単純に毛細管の集合体と考えられてきたが、その後の機器の発達等により、シリカのナノ粒子が自己組織化した集合体で細孔はナノ粒子がつくる空隙であり、その膨大な比表面積はナノ粒子の表面が担っていると考えられるようになった。

例えば、細孔径 20 Å (2 nm)、比表面積 600m²/g の A 型シリカゲルの場合、シリカゲルの真密度を 2.2g/cm³ としナノシリカ一次粒子の直径は 4.6nm と計算される。ここで一次粒子というのは、全く空隙や気孔を含まないシリカのみから成る粒子を意

味し、空隙等を有する焼結体のような粒子を二次粒子とよんでいる。このナノ一次粒子が、空隙率 0.26 の六方系最密充填、同 0.48 の立方〔正方〕系密充填をしたとすると細孔容積はそれぞれ 0.20, 0.44cm³/g となり、実測値 0.33cm³/g は計算値の平均値に近く実測の空隙率 0.44 から実際のゲルではナノ粒子が最密充填と密充填の中間（どちらかといえば密充填に近い）の充填のされ方をしていると推定される。或いは、空隙率 0.40 の単一六方格子を考えた六方粗充填³⁾が最も近い。

ここで、嘗てのカタログ²⁾をみて市販シリカゲル、アルミナゲルの空隙率（容器、塔に充填したときに生ずる粒子間空隙の充填部容積に対する比率、空間率ともいう）がすべて 0.4 となっていることにあらためて気がついた。これは、或る程度径の揃った硬い粒子を容器、塔に充填した場合は、六方最密充填と立方密充填の中間的な充填方式或いは単一六方粗充填方式をとること、粒子同志の接触する点の数は 12 と 6 の中間 8 程度と考えてよいということを示しているものと思われる。これが、シリカゲルのようなナノ粒子の集合体にも通用しているらしいといえることは非常に面白いと言えよう。

シリカは珪酸といわれる位で一種の固体酸として触媒、触媒担体として用いられるが、前述の耐水性やアンモニアに触れると割れるといった欠点のほかに耐熱性が 200°C 位と触媒、担体としては低めなのが問題となることが多い。

因みに、筆者がシリカゲルの製造、販売

に従事していたころのパンフレット「ネオビード・シルビードによる気体液体の脱水」(1959.12月)にも記したが未解決の疑問についてあらためて問題提起をしたい。

所謂シリカゲルにみられる毛管凝縮現象の説明のところで水分子の大きさ 2.89Å から 3Å の細孔径が水分子の入り得る限度で 10Å (1nm) 以下になったら「液体の水」の存在は考えられず、これに関連して「**一体何分子が集まれば水としての性質を示し、はっきりしたメニスカスを作るのか?**」という疑問である。

これは、2012.9.3.に開かれたカフェ・デ・サイエンスで、お茶の水大名誉教授の細矢治夫先生がダイヤモンドでは数分子でもダイヤモンドとしての性質を示すが、黒鉛では何分子が集まったら導電性が出てくるのか未だ分からないと話されたのとも関連しよう。

直径 10nm 以下の銀ナノ粒子は、バルクの持つ融点(銀では 960°C)よりも遙かに低い 150~180°C で焼結することもその場で参加者の一人 長澤浩氏から話された。

銀は4原子がクラスターとして存在することが知られており、銀写真では光により銀イオンが凝集してクラスターを形成黒色化することが知られている。

量子的挙動とバルクの挙動の境界は何処にあるのか甚だ興味のある問題である。

3. アルミナゲル

活性アルミナともいわれ、触媒および触媒担体としては耐熱性、耐水性、耐アンモニア性等が優れていることから、シリカゲルより重用されている。

ただ、耐酸性では問題があり、酸性の強い雰囲気下では使用出来ない。

アルミナ系触媒の実施例としては、アルコール類の脱水反応(例:球状アルミナ触媒によるイソアミルアルコールの気相脱水反応¹⁾では水澤化学工業製ネオビード D-4 を用い 350°C の反応で、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等を得ている)、更に 1997 年日本化学会第 72 春期年会で 3D142 として発表された「プラズマ励起窒素とアルミナ触媒表面との反応による窒素と水からアンモニアと酸素の生成」(筑波大物質工) 青柳健司・亀岡 聡・黒田 稔・伊藤伸

一〇国森公夫 を挙げるができる。

担体としてのアルミナは広範囲で使われ枚挙にいとまがない。主なものは、Co/Mo 担持の脱硫触媒であろう。

これらのほか、筆者がまとめた報文³⁾を参照されたい。

水澤のカタログ²⁾記載の球状アルミナゲルネオビード D-5 と輸入球状活性アルミナの真比重;平均細孔径(Å);比表面積(m²/g)それぞれ、3.2,3.0; 100,50; 320,300 の内、真比重と比表面積を用いてそれぞれの一次粒子径を計算してみると、前者は、59 Å、後者は 67 Å となり上記報文³⁾の表 3 の一次粒子径と等価平均細孔直径の関係式からネオビードと輸入活性アルミナの等価平均細孔直径を求めてみると、立方系粗充填の場合を考えても等価細孔径はネオビードで 36 Å、活性アルミナで 41 Å にしかならず、特にネオビードの場合その差が大きく一次粒子が球形ではなく、嵩高になる針状或いはクリのイガ状なのかも知れない。本来、ネオビード D は Desiccant の D であり、ネオビード C は Carrier または Catalyst の C の意で D には 10% のシリカ分が含まれている。このシリカが自己組織化の邪魔をして嵩高にしているのかも知れない。因みに、ネオビードはゼオライト学会の副会長もされた中澤忠久氏の発明であり、当時水澤化学の顧問をされていた故桑田勉先生の命名である。

話は飛ぶが、後述の酸性白土に代わり合成シリカアルミナ触媒が石油接触分解に高性能を示すことが認められ、更にゼオライト系触媒にとって代わられた。この辺については元触媒化成の西村陽一氏がシニア懇談会ニュース 40 号(2012.3月)および 44 号(2012.7月)に詳しく書いておられるので参照されたい。

4. 粘土(酸性白土)

粘土は粘土細工や陶磁器の原料としてなじみが深いものであるが、このほか紙の填料としても多量に使われている。昔、粘土は非晶質であるとみなされていたが、X 線回折法の改良進歩により微細な結晶から成っていることが判明し、粘土鉱物学が体系

化された。これにより陶磁器、製紙用の粘土は、層状粘土鉱物に属し1個の珪素原子の周りを4個の酸素原子が囲んでできる正四面体の頂点方向を下向きに揃えてできる四面体層の頂点の酸素原子3個から成る正三角形を一边とする正八面体を配しその中心にアルミニウム原子を据えた構造を基本としていることが分かり、カオリナイトと名付けられた。組成式では $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ また構造式では、 $(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表される。珪酸 (SiO_4) の正四面体層とアルミナ (AlO_6) の正八面体層が1対1で上下に重なっていることから1:1型フィロ(葉の意)珪酸塩とよばれている。

一方酸性白土は、アルミナ(一部マグネシウム)正八面体を上下2層のシリカ四面体層でサンドイッチ状に挟んだ構造で2:1型フィロ珪酸塩とよばれる。

東大応用化学科明治33(1900)年卒の小林久平氏は出身地新潟県で髪洗粉や大豆の白絞油製造に際し秘伝として使われていた蒲原粘土(後に酸性白土)に興味を持たれていたこともあって、それを卒論のテーマに取り上げられて以来酸性白土は氏の終生変わることないメインテーマとなっている。

氏が提唱された魚油等が酸性白土で石油化したという説やThieleに僅かに遅れを取ったために諦めざるを得なかった石油分解触媒としての酸性白土特許出願など先見性豊で早稲田大学に白土を中心とした粘土研究のメッカを築かれ数多の後継者集団を創成された功績は多大なものがある。

そもそも酸性白土は火山灰、軽石等の火山噴出物(テフラ Tephra)が地下または海底で凝灰岩や流紋岩、緑泥石等の岩石と化し更に地下熱水的作用を受け粘土化したものと考えられている。火山国であり温泉の多い日本には豊富な資源の一つである。

日本の場合、15百万~25百万年前の新第三紀中新世の頃非常に激しい火山活動があり、20~25百万年前の間で、 15万 km^3 というとても多い量の噴出をみた(河合正虎:日本列島の生い立ちをさぐる p.392;1971 ラテイス社刊による)。これは日本全国 38万 km^2 に広げると何と400mも降り積もったことになる。

酸性白土類似の粘土は世界各地に産出している。英国のフラーズアース(Fuller's Earth;毛織物の脱色、脱脂、蒸すことで布地を密にすることを Full という)やドイツの漂布土(Walker Erde 縮絨土-洗ってたたいてフェルト状にするための土の意)などが相当する。

英国の酸性白土は南部サリー州レッドヒル、ケント州メイドストーンおよびサマセットのバースが産出地である。バースの白土は1億6千万年前のジュラ紀の地層で坑道掘りであった。ほかには1億1千万年まえの白亜紀のものである(以上水澤化学工業社内報「みずさわ」第4号 p.3(1979.7.);故崎卓二氏執筆の「英国における酸性白土について」を基に記す)。同じ島国のイングランドであるが、日本の大先輩でもあり地質的には古く今では地震も少ない(昨年4月1日西北部の海岸都市ブラックプールでM2.2の地震があった時英国中が大騒ぎしたと伝えられた位)。ドイツにもバーデンバーデンのような温泉があり、南部バイエルン州のマインブルグ(Mainburg)とランツフート(Landshut)の間に酸性白土の兄弟分ベントナイト鉱床が点在している(北川隆司先生:「ドイツの粘土鉱床について」人工粘土 第9号(No.3, No.1)1991による)。いずれも日本と同じ第三紀の地層に存在している。

もともと、酸性白土はモンモリロナイト(Montmorillonite)とよばれ、パリ南西約200kmにあるモンモリヨンで発見研究されたことに基づいている。ここら地中海を囲む広い地域には古い火山があり嘗てスペインのアルメリア近くのガータ岬の近くを訪れたとき海岸近くの斜面到る所にごつごつした岩石が転がっていて写真に納めたことを思い出している。現在では、これら粘土はスメクタイト(Smectite)と総称されている。

触媒として使われた例として、神戸大松本恒隆氏等による「クレーによるスチレンの重合」⁴⁾を挙げておく。これによると、B酸によるカチオン重合であると結論づけている。

酸性白土を硫酸、塩酸等の鉱酸で処理することにより固体酸や細孔、比表面積が著しく増大し触媒能、吸着能が向上すること

がドイツで開発され、日本でも東洋活性白土、日本活性白土、水澤化学と昭和初期に相次いで設立され活性白土が上市されるに至った。用途は油脂、鉱油の脱色精製後に石油の分解触媒であった。戦前戦中と航空機用燃料としてのガソリンの需要は高まり陸海軍にとって活性白土は重要な軍需品と成っていた。その証左として水澤化学では鶴岡市に工場を持ち活性白土を生産していたが需要に応じられなくなり新たに工場建設が急務となり幸い隣の新潟県中条町(現在胎内市)に恰好な鉱床が見つかり工場を建てようとしたが、用地の田んぼは地元農家にとっては大事なドル箱であり食糧増産の国策上そう簡単には手放せない。用地買収がデッドロックにぶち合っていた頃、強引ともいえる強力な軍のバックアップがあって工場建設が着工できようやく終戦間近の昭和19年7月に火入れ式をおこなうことができたという経緯を述べるができる。また道路を造っているひまがないので掘った原土は工場まで1.8kmを索道で運んだ。同年11月には軍の指定工場になり、売上高は急上昇したが90%は軍需であった。

所が終戦後太平洋岸の石油精製所はマッカーサー指令ですべて閉鎖、どん尻にいた水澤化学は未開拓の油脂類精製用の分野に行かざるを得なかった。しかし、それが万事塞翁が馬で石油精製も水素精製に変わり、白土は不要となり油脂用だけが残った。

戦後の苦しい時代には石油接触分解用触媒の技術を生かし合成珪酸アルミニウム(ノルモザン)をつくり親会社の武田薬品に納入して糊口を凌いでいた。固体酸の逆で胃酸の中和剤とは皮肉なものである。

これが後の珪酸鉛のベースとなり塩化ビニル樹脂用安定剤の製造の礎となったということで、化学(ばけがく)会社の真骨頂であろう。活性白土製造に使用した古鉛板など沢山あったので初めはそれらを鉛源としていた。

さて本題に戻り活性白土の固体酸としての機能発揮の例として油脂の脱色を挙げたい。油脂に含まれる色素の除去は吸着じゃないのと思われる方も多いと思うが勿論吸着も否定はできないが、それだけでないと言えるのは高温の方が脱色率がよいという

ことで一般的に吸着は発熱反応であり、低温ほどよい結果が得られるからである。

色素の接触分解も考えるべきであると思う。酸処理の比較的弱い所に固体酸の最高値があるので注意する必要がある。

もう一つ、酸性白土系の固体酸を利用した例として感圧複写紙用の顕色剤がある。CVL(CrystalVioletLactone),BLMB(Benzoyl Leuco Methylene Blue)といった感圧色素を溶剤に溶かし薄いゼラチン膜等で包んだ径数 μm のマイクロカプセルにし紙の裏に塗り上紙またはCoated Back,CB紙とし、一方活性白土のような顕色剤を 10g/m^2 k位の厚みで紙の表に塗った下紙(Coated Front,CF紙)を上下重ね合わせて上紙の上にタイプまたはボールペン等で印字することによりその筆圧等でマイクロカプセルの膜が破れて中の色素溶液が下紙表面に触れ顕色剤(固体酸)の作用でラクトン環が開いたり、ベンゾイル基が外れて本来のメチレンブルーに戻って発色する方式である。紙の表面に顕色剤を裏面にマイクロカプセルを塗った中紙(CFB紙)をCBとCFとの間に入れることによって数枚の印字が可能となる。

感圧複写紙は米国ナショナルキャッシュレジスター(NCR)社の開発であるが、何故か日本に出願していなかった。そのため神崎製紙が国産化に乗り出したのが昭和30年代後半であった。NCR社が使っていたであろうアタパルガスクレイの代わりに目を付けたのが活性白土で水澤化学の協力もあり1962年11月にノーカーボンペーパーを市販し始めた(同社HPによる)。当時はこの種の複写紙がコンピュータの未曾有の発展で予想外の規模にまで伸びるとは考えられなかったので「この手の活性白土を同じ目的には他社に売らない」という契約を結んでしまったためやむなく新しい顕色剤を研究開発せざるを余儀なくされ、NCP用シルトン(Silton)が誕生したのは翌年7月のことであった。

しかしながら、直ちに国内特許出願はしたものの米国向けの輸出の結果が思わしくなく生産販売も滞ったこともあり、1年以内の優先権主張による外国出願を手控えたため、後に痛手を受けることになる。

その後、たゆまない研究、製造技術の改

良、営業努力により販売が好転、輸出も1000t/月以上に増え、新たに国内外に特許出願できるまでになった。

世界有数の触媒、活性白土のメーカー、ドイツのズードヘミー社は、水澤出願特許をみて当然ながら執拗に異議申し立てをする。結局は、残念ながらドイツ特許裁判所で、水澤の国内出願特許に欲張って余計なことまで書いてあったためドイツに出願した特許は潰され、ロイヤルティは入ったが、

英国、フランス等ヨーロッパ諸国の特許実施権をズードに譲ることになった。

- 1) 岡田寿太郎ほか；薬学雑誌 **88**,1318/22(1968)
- 2) 水澤カタログ「**Neobead-SA**」 p.1
- 3) 薄井；触媒 **23**,No.2 148/153(1981)
- 4) 松本恒隆ほか；高分子化学 **26**,No.289 378/84(1969)