

《解 説》

特許からみたゼオライト触媒技術の始まり

東レ(株)合成化学研究室 井上 武久

1. はじめに

「ゼオライトは古くてしかも新しい物質である。」これは20年前発刊された“ゼオライトとその利用”(技報堂)序文の冒頭の文章である。ゼオライト技術がその後大きく進歩した今日においても、この事がそのままあてはめられる所にゼオライトの面白さがあるといえる。

1756年、Cronstedt¹⁾のStilbiteに関する報告をゼオライト研究の始まりとすると、ゼオライト研究の歴史は既に200年を越えていることになる。その後のゼオライトに関する研究、利用技術の進歩は以下の様に大きく3つの時代に分けて考えられる。

第1世代 天然ゼオライト主体の研究

- (1) 19世紀 各種天然ゼオライトの発見とそれらのイオン交換能に関する研究。
- (2) 20世紀前半 天然ゼオライトの人工合成、及びゼオライトの分子篩い作用の研究。

第2世代 ゼオライトの工業的実用化

- (1) 1950年代 A, X, Yなどゼオライト合成技術の進歩と、n-パラフィン分離など吸着分離技術への応用。
- (2) 1960年代 ゼオライトの触媒への応用と工業化。

第3世代 ゼオライトの高度利用

1970年以降 新規、高シリカ型ゼオライトの合成とそれらの利用技術の進歩。

“ゼオライトとその利用”が発刊された1967年は丁度第2世代の最盛期に当たっていたことが分る。この様な本が出版される背景には技術的な成熟がある訳であり、そうしてみるとこの類の本としては国内で3冊目となる“ゼオライトの科学と応用”(講談社)が発刊された1987年は丁度、第3世代の最盛期に当ることになる。引続き、ゼオライト技術が第4世代へと発展するのか、発展するとした時の内容はどの様なものか、意見の分れる所である。国内の企業においてもゼオライトの研究を他の、例えばセラミックスの分野へシフトさせる所と、引続きゼオ

ライトに力を入れてる所と、分極化が激しくなっている様に見受けられる。筆者は分離、精製工程を省略しうような超高選択的反応が、次に来る技術の一つであり、その兆しはみえていていると考えているのだが。

ゼオライト利用技術の変遷については、これまででもいくつかの総説^{2~4)}の中で述べられている。しかし、これら従来の解説は報告類を中心にまとめられており、報告発表の少ない企業については十分な情報が得られていない。企業においては一般に報告より特許を優先させるのが常であるから、企業の活動状況を知るには特許情報の方が適していると思われる。また特許には出願日、または優先権主張日が記載されているので、その発明が何時頃完成したかという事も分り、技術の流れを把握し易いと考えられる。この様な考えから、パラフィンの分解、異性化、および芳香族の不均化、異性化について特許情報からこれらの技術の始まりを調べてみた。

2. 脂肪族炭化水素の分解、異性化

触媒用途としてゼオライトが初めて報告されたのはRabo⁵⁾、Weisz⁶⁾等による1960年であることは良く知られている。Rabo等はCa交換したX, Y或いは脱カチオン(酸)型YにPt, Pdを担持させn-ペンタン、n-ヘキサンの異性化反応を行っている。Weisz等はn-デカン、キュメン、 α -ピネンのCaXによる分解反応、CaAによる1-ブタノールとイソブチルアルコールの形状選択的脱水反応、エチレンオキシドのNaA外表面での水和反応を行っている。翌1961年にはn-デカンを酸型モルデナイトで分解しうることが報告されている。その後、触媒用素材の中心的物質となった、A, X, Y, モルデナイトがこの2年間に公表されてしまった事は興味深い。

報告からみたゼオライト触媒技術の始まりは以上の様であるが、特許においては非常に早い時期にゼオライトという単語が使われていたのである。

USP 1,701,075 (出願日 1926-2-27, 公告日 1929

-2-5), USP 1,782,353 (出願日 1926-4-6, 公告日 1930-11-18) は発明の名称が, そのものずばりの“Zeolite”というものである。出願人は何れも The Selden Co. である。この特許で説明されているゼオライトとは Cu, Ni, V 等の酸化物と SiO_2 と云った酸化物複合体を意味しており, 例えば Sodium-ammonium copper zeolite などと書かれていて, 内容からみて今日, 一般に通用している結晶性アルミノシリケートとしてのゼオライトとは異なるものである。なお, この特許には次の様な反応が実施例に記載されており, 非常に古くから種々な反応に固体触媒が検討されていた事が分る。反応の例を挙げると, アルコールからアルデヒド, ナフタレンからフタル酸, メタンからホルムアルデヒド等の酸化, アルコール, 芳香核の水素化, パラフィンの塩素化, スチーム・リホーミングなどである。

次に触媒素材としてゼオライトの記載があるのは USP 2,253,285 (出願日 1938-3-29, 公告日 1941-8-9) と USP 2,330,710 (出願日 1939-3-11, 公告日 1943-9-28) である。出願人は何れも Standard Oil Dev. Co. である。前者は“Cracking Oil by Leached Zeolites”という名称の特許で, 酸処理した Doucil を分解触媒に用いている。Doucil は Permutit などと共に, 当時軟水剤として使われていた合成ゼオライトの一種であるが, 三次元的構造を持ったゼオライトとは異なるものである。後願特許は“Regeneration of Catalysts”という名称の特許で分解触媒の燃焼再生法に関するものであるが, 分解触媒の例として clay, zeolite, synthetic gel が挙げられている。又, 同社の特公昭 26-6475, “粉末接触物質の存在に於て炭化水素油を変換する方法”(優先権主張日 1939-8-31, 公告日 1951-10-19) の本文中に, “本発明の目的は例へば還元せる原油重瓦斯油或は類似物の如き比較的重き原料を変換して低粘度及低沸騰範囲の生成物を生成するに当り生成せる骸炭を利用するにあり, 本発明の他の目的は例へば酸処理粘土, 沸石, 合成シリカ, アルミナ, ゲル及類似物の如き他の吸着剤を使用する最終触媒処理に先ち還元せる原油及重瓦斯油の予備処理に於て炭化水素の熱処理中に生成せらるる骸炭を使用するにあり, 以下略”との記載があり, 吸着剤として知られていたゼオライトが分解触媒に使えることを明らかにした点が注目される。なお, これらの特許においては Doucil 以外にゼオライトの具体例はなく, 技術的にはその後に出願された分解触媒

の様な高い活性は見出されていなかったものと思われる。従ってこれらの特許は第 1 世代の最後を飾り, 第 2 世代の幕開けを告げる技術という見方が出来る。

第 2 世代の始まり, 即ち現在の技術に通じる特許について, 分解用触媒を中心とする脂肪族炭化水素変換反応におけるゼオライト触媒の例を出願日(または優先権主張日)順に表 1 にまとめて示した。

触媒用ゼオライトとして今日でも工業的重要性の高い合成ゼオライトを用いた最初の特許は表 1, No. 1, 1' の ESSO Res. & Eng. Co. (エッソ) の特許である。後の特許は同一出願のものであったが, 審査官の拒絶査定により, 1 の分割出願になるものである。初めに認められたのは Mg, Ca, Zn で交換された 6~15 Å 径のゼオライトを炭化水素の変換反応に用いることであり, 分割された後の特許は V, Cr, Fe, Co, Ni, Ag, Pd, Pt, H 等を含有する 6~15 Å 孔径のゼオライトを炭化水素変換反応に用いる, という内容になっている。反応の具体例としては, 軽油の分解, トルエンのプロピル化, プロピレンの重合, C_{2-5} オレフィンの芳香族化, 軽接触サイクル油の水素化分解, エチルベンゼン, キュメンの脱アルキル, ナフサのリホーミング, トルエンの不均化, プロピレンオキサイドの芳香族への変換が例示されており, 反応の種類が多さに驚かされる。ゼオライトの具体例としてはホージャサイト(特に X), モルデナイトが示されている。この様に非常に巾広い内容を含んだ特許であるが, 前記スタンダード社特許の公知例があり, 出願から公告までかなり長い年数を要している。

なお, 同一出願人から類似の特許が続けて多数出願されている場合があるが, 後願特許については省略した。

ゼオライトが工業用触媒として完成されたのは, 1962 年モービル社の“Durabead-5”^{7,8)}が最初である。Durabead-5 が開発されるまでのモービル社の特許出願状況を表 1 からみてみると興味ある事実が読みとれる。モービル社でゼオライトの分解活性を最初に見出したのは Weisz 等であり, 1960 年の J. Phy. Chem. に対応する特許として表 1, No. 2 の USP 3,140,322 が出願されている。この特許の出願日から, 彼らがかかる知見を得たのは 1958 年の夏以前であったことが分る。次に実用化触媒を製造する上で重要な技術である, ゼオライトをシリカ-アルミナで希釈し, 活性とコーキングのバランスをとることは表 1, No. 9 の USP 3,140,249 に開示さ

表 1 脂肪族炭化水素の変換

No.	特許番号	出願日 (優先権主張日)	発明の名称	発明者 (出願人)	反応, ゼオライトの具体例	備考
1	特公昭 42-15383	1958-5-1 (1957-5-1)	改良された触媒による炭化水素 変換法	キムバーリン, マトックス グラドロウ (エッソ)	細孔径 13Å の Mg アルミノシリ ケート (ホージャサイト)	1 の分割特許
1'	特公昭 45-23828	同上	同上	同上	H, Pd, Pt, Ni 含有ホージャサ イト, モルデナイト	
2	USP 3,140,322	1958-8-14	Geometrically selective cataly- tic molecular sieves	J. F. Rietle, P. B. Weisz (ソコニイ, モービル)	CaA ゼオライト	J. Phys. Chem., 64, 382 (1960)
3	特公昭 37-9677	1959-8-24 (1958-9-24)	金属を含んだゼオライト分子ふる いの製法	フレック, ミルトン (U.C.C.)	Ni, Ag, Hg, Cu 等含有 X, モ ルデナイト	
4	USP 3,114,696	1958-10-3	Upgrading of naphthas to im- prove the octane number gaso- line	P. B. Weisz (ソコニイ, モービル)	CaA ゼオライト	
5	USP 3,033,778	1958-11-7	Catalytic Conversion in the Presence of Carbon Dioxide Promoted Crystalline Metal Aluminosilicate	J. F. Rietle (ソコニイ, モービル)	NaX	J. Catal., 4, 504 (1965)
6	特公昭 38-125	1960-12-28 (1959-12-30)	脱陽イオン化ゼオライト性分子 ふるいおよびその製法	ラボ, ピカト, ボイル (U.C.C.)	脱陽イオン化 Y	
7	特公昭 38-9562	1960-12-24 (1959-12-30)	パラフィン系炭化水素を異性化 する方法	ラボ, ピカト, ボイル (U.C.C.)	脱陽イオン化 Y	2nd Intern. Congr. Catal. Paris, 2055 (1960) 分割 特 公昭 39-23384
8	特公昭 38-9563	1960-12-24 (1959-12-30)	炭化水素の変換法	同上	8 族金属含有 Y	分割 特公昭 39- 233883
9	特公昭 43-4510	1961-7-12 (1960-7-12)	接触的炭化水素転化	アランク, ロジンスキー (ソコニイ, モービル)	ゼオライトとシリカ, シリカ- アルミナのマトリックス	USP 3,140,249
10	特公昭 44-14101	1960-12-2	炭化水素変換用触媒組成物なら びにその製造方法	グラドロウ, パーカー (エッソ)	Pt, Pd 含有 H-フォージェサ イト	
11	特公昭 39-11475	1963-1-24 (1962-1-24)	接触分解法	アレイ Jr., マトックス (エッソ)	Mg 交換 Y (副スチーム性)	
12	特公昭 40-11726	1963-8-12 (1962-8-14)	マイクロクラッキング転換触媒	キムバーリン Jr. (エッソ)	Pd 含有 H-モルデナイト	
13	特公昭 42-13712	1963-10-23 (1962-10-23)	炭化水素分解用触媒組成分	キートン (ノートン)	H-モルデナイトとシリカ- アルミナのマトリックス	
14	特公昭 40-11930	1963-10-23 (1962-10-24)	炭化水素を転化するための触媒 およびこのような触媒を製造す る方法	マイアール, ワイズ (ソコニイ, モービル)	パラフィンの芳香族化 Se, Te の含有 X	
15	特公昭 45-20172	1963-12-5 (1962-12-6)	炭化水素のクラッキング法	ロジンスキー, アランク (モービル, オイル)	希土類交換 X とシリカ-アル ミナのマトリックス	

れている。この特許の発明者である Plank, Rosinski はシリカ-アルミナ系分解触媒の開発でよく知られており、彼らの経験がゼオライト触媒の実用化に大きく寄与していたと思われる。そして、工業用触媒“Durabead-5”を公表したのが Eastwood 等であり、豊富な人材のもとに触媒開発が進められたことがうかがえる。その後 Houdry の HZ-1, W.R. Grace の XZ-15, 25 などのゼオライト系分解触媒が次々と開発されている。

次に、最初にゼオライト触媒を公表したもう一つの会社である UCC の活動状況をみってみる。ゼオライトの合成、吸着剤の開発で近代(第2世代)ゼオライト技術の創始者として位置づけられる同社は、最初の発表においてパラフィンの異性化結果を示すだけでなく、触媒活性の発現機構を静電場と脱カチオン型により説明しており、当時のリーディング・カンパニーとしての貫禄を示している。なお、国際会議の発表者と対応特許(特公昭 38-125, 同 39-23383, 同 39-23384)の発明者を比較してみると、前者には Rabo, Pickert, Stamires, Boyle と 4 名の名前が上っているが、特許には Stamires の名がない。Stamires は主に反応機構面を担当していたと思われる。また、ゼオライトの合成、吸着分離で有名な Breck, Milton は特公昭 37-9677 において金属含有ゼオライトが触媒用途に使えると示唆しているものの、触媒関係の特許は殆んどなく、当時の UCC では研究体制が大きく二つに分れていた

ものと思われる。

特公昭 39-23383 に示された Pt 担持 Ca-Y による n-ヘキサン異性化結果を表 2 に示した。

彼らはゼオライトの触媒活性は、1. 孔の大きさ、2. 結晶性、3. シリカ-アルミナ比、4. 構造中の陽イオンの型、に非常に関係するとしている。またエリオナイトの異性化能が低いのは細孔径が小さいためであることを認識しており、ここにも形状選択的反応の例が示されていたことになる。表 2 の無定形ゼオライトには Permutit が使われていたと考えられ⁵⁾、前にも示した様に第 1 世代～第 2 世代の初期において、ゼオライトの定義は今より幅広いものであったことが分る。その後、C₆~₈パラフィンの異性化触媒は Shell Int. Res.社により改良が進められ、酸-アンモニウム処理したモルデナイトを使用する(特公昭 46-32241, 優先権主張日 1966-3-25) HYSOMAR プロセスが工業化されている⁹⁾。

3. アルキル芳香族の不均化

アルキル芳香族の不均化反応はゼオライトの出現により、初めて脱アルキル化を抑えて反応を平衡値近くまで進めることが可能となったものである。本反応におけるゼオライト系触媒の活性を従来のシリカ-アルミナと比較すると数 10 倍のオーダーである¹⁰⁾。この値は、パラフィンの分解反応でゼオライトがシリカ-アルミナに対し約 1 万倍の活性を示した¹¹⁾ことに比べると見劣りはするが、選択性の改善

表 2 白金担持ゼオライトの異性化活性

n-ヘキサンの異性化

ゼオライトの型	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ のモル比	陽イオン分散当量 %	Pt 金属 含有量 (重量%)	液体回収 %	イソC ₆ の収率 モル%	液体生成物中 の 2,2-ジメチ ルブタン (モル%)	反応温度 ℃
無定形ゼオライト	5.3	100 Na	0.50	96.7	1.4	0.5	450
	5.3	40 Na 60 Ca	0.42	98	5.0	0.2	400
エリオナイト	6.6	100 (Na+K)	0.70	91.6	6.6	0.1	400
	6.6	21 (Na+K) 79 Ca	0.47	71.0	3.4	0.1	400
金属担持	2.4	100 Na	0.49	99.0	<1.0	0.0	450
X型ゼオライト	2.4	13 Na 87 Ca	0.46	91.0	9.6	0.2	400
金属担持	4.7	100 Na	0.50	95.1	0.4	0.2	400
Y型ゼオライト	4.7	20 Na 80 Ca	0.43	97.0	66.5	10.4	400

上記試験を行った反応条件は 空間速度 2.0 g 炭化水素原料 / 触媒 g / 時間
 圧 31 気圧
 水素 : 炭化水素モル比 5 : 1

表3 アルキル芳香族の不均化

No.	特許番号	出願日 (優先権主張日)	発明の名称	発明者 (出人)	反応, ゼオライトの具体例	備考
1	特公昭 45-23828	1958-5-1	改良された触媒による炭化水素 変換法	キムバベリン, マトックス グラドロウ (エッソ)	Zn-Cr, Cu-VO ₃ , H-ホージ ャサイト	
2	特公昭 44-14101	1960-12-2	炭化水素変換用触媒組成物なら びにその製造方法	グラドロウ, パーカー (エッソ)	Zn, Pt-Cr, Cr-Zn-ホージ ャサイト	
3	特公昭 44-26365	1962-10-4 (1961-10-4)	酸・活性化された触媒による炭 化水素の変換法	フリレット, ルビン (モービル, オイル)	酸-活性化モルデナイト	USP3,506,731
4	特公昭 40-25327	1963-7-16 (1962-7-16)	炭化水素触媒の改良とその製法	ミエール, ウエイズ (ノコニイ, モービル)	硫化アンモニウム処理モルデ ナイト	対応 USP 存在せ ず
5	特公昭 43-25967	1964-4-22 (1963-4-22)	触媒による炭化水素転化法	ミール (モービル, オイル)	トルエンの脱アルキル, 酸処理モルデナイト	
6	特公昭 45-21930	1964-8-13 (1963-8-15)	アルキル芳香族炭化水素類の異 性化又は不均化方法	ペネシ, ディヴォレッズ キー (シェル)	H, Ni-H, Ag-H-モルデナイ ト	USP3,281,483 J. Catal. 8, 368 (1967)
7	USP 3,377,400	1963-10-3	Isomerization and Dispropor- tionation of Alkyl Aromatics	J. J. Wise (モービル, オイル)	トルエンの不均化 希土類交換 X (液相反応)	

表4 ホーヂャサイトのトルエン不均化活性

生成物	wt%	C ₆ 以下	ベンゼン	トルエン	キシレン	C ₉ 以上	トルエン変換率	芳香族選択性
Zr-Cr-ホーヂャサイト	1.1	14.3	62.5	14.7	7.3	37.5	97.1	
Cu-VO ₃ -ホーヂャサイト	2.9	9.9	68.3	3.7	1.4	31.7	90.9	

(482°C, 28 kg/cm² G, LHSV 2 hr⁻¹)

表5 合成モルデナイトのトルエン不均化活性

触媒	温度 (°C)	空間速度 (hr ⁻¹)	T 転化率	B 生成率	X 生成率	分解生成物
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	400	7.8	0.2 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	-
H-モルデナイト	400	7.8	25 "	10 "	12 "	1
"	400	20	16 "	7 "	7 "	1
AgH-モルデナイト	400	20	21 "	9 "	10 "	1
NiH-モルデナイト	400	20	33 "	12 "	14 "	5

という質的な面での向上は分解反応の場合よりはるかに優れていると云える。

アルキル芳香族の不均化反応におけるゼオライト触媒の最初の報告は1967年、

Benesi¹²⁾、松本ら¹³⁾によるものである。両報告に対応する特許はUSP 3,281,483(出願日1963-8-15)、特公昭47-32561(出願日1967-12-6)であり、同じ時期に発表されているが、企業と大学の研究というちがいもあり、実際の知見が得られた時期にはかなりの差があったことが分る。

アルキル芳香族の不均化に関する初期の特許出願状況を表3に示した。この分野においても出願が最も早かったのはエッソ(表3, No. 1, 特公昭45-23828)である。本特許にトルエンの不均化反応で合成ホージャサイト、モルデナイトが使えとの記載があるが、反応結果の良かったものは表4の様な成績であり、モルデナイトのデータは示されていない。

特公昭45-21930(前記Benesiによる出願)に示されている、合成モルデナイトによるトルエン不均化反応の結果を表5に示した。シリカ-アルミナとの活性を比較することに重点が置かれたためか、平衡値近くまで反応を進めてはいない。Benesiの所属するシェルでは前述の如くモルデナイトをベースとするHYSOMARプロセスの開発を行っているが、ここでモルデナイトを取扱ったことが関係していると想像される。

モービル社はアルキル芳香族の不均化反応においても興味ある活動をしている。ゼオライトによるパラフィンの選択的転化を見出した前出のFriletteは、酸で活性化した天然モルデナイトがトルエンの不均化反応に有効であることも見出し、1961年特許出願を行っている(表3, No.3, USP 3,506,731)。なお、USP 3,506,731(出願日1961-10-4, 公告日1970-4-14)(Mobil)とUSP 3,281,483(出願日1963-8-15, 公告日1966-10-25)(Shell)は出願と公告の順序が入替っているが、これらはInterference(先発明争い)にかかったものと思われ、実際に実験が行われていた時期はさほど違わず、わずかにMobilが先だった様である。Friletteが実験に使用したモルデナイトは天然産だったためか、表6に示した様に活性の経時劣化が大きく、その後の開発をあきらめたものと思われる。

表6 天然モルデナイトの不均化活性

実験時間(分)	24~27	62~68	73~77	91分後	120分後	170分後
転化率(重量%)	47.3	46.4	38.6	33.0	30.0	24.3
温度	300°C		LHSV 0.5 hr ⁻¹			

彼らが使用した天然モルデナイトは米国Nova Scotia産と考えられるが¹⁴⁾、この試料は日本の凝灰岩系天然モルデナイトと異なり、品位、活性が劣るものである。この様な立地条件のちがいが、その後の展開に大きな影響を及ぼしたと思われる。

一方、豊富な研究者を抱えるモービル社には、芳香族のアルキル化等の液相反応の検討を行っていたVenuto, Wiseらのグループがあり¹⁵⁾、これらの知見をベースに液相反応系で希土類交換X型ゼオライトを用いてトルエン不均化反応を行っている(表3, No.7)。液相での反応は脱アルキル活性が抑制され、選択性が向上し、コークス前駆物の洗い出し作用による経時劣化の改善効果、更に気相反応に比べプロセスを簡略化できるなどのメリットがある。Wiseは引続き液相反応系での改良を進め、全く別のゼオライトであるZSM-4¹⁶⁾を触媒とするLTD(Low Temperature Disproportionation)プロセスを開発しているが、このプロセスは企業化されなかった模様である。

トルエン不均化プロセスが実際に工業化されたのはTatorayプロセスが最初である¹⁷⁾。触媒としてはモルデナイト系素材が用いられ、気相反応が採用されている。

なお、芳香族の不均化、トランスアルキル化反応において、ゼオライトは興味ある特性を示すことが知られている。ゼオライトのトランスアルキル化に対する高活性を利用し、トランスアルキル化後の異性を抑制し、アルキル基移動時の配向性を残した生成物を得る特公昭50-7060(出願日1968-11-20)の方法、ゼオライトの細孔特性を利用し、トルエンの不均化でパラキシレンを選択的に得る特公昭62-47854(優先権主張日1976-3-31)の方法、同じく、ゼオライトの細孔特性を利用し、iso-プロピルベンゼン、sec-ブチルベンゼンとベンゼンのトランスアルキル化でn-アルキルベンゼンを得る特公昭62-29417(出願日1983-2-2)の方法、などの展開をみせている。

表7 アルキル芳香族の異性化

No.	特許番号	出願日 (優先権主張日)	発明の名称	発明人 (出願人)	反応, ゼオライトの具体例	備考
1	特公昭 45-21930	1964-8-13 (1963-8-15)	アルキル芳香族炭化水素類の異 性化又は不均化	ベネシ, ディヴォレツ キー (シエール)	o-Xの異性化 H, Ni-H, Ag-H 型モルデナ イト	USP, 3,281,482
2	USP 3,377,400	1963-10-3	Isomerization and Dispropor- tionation of Alkyl Aromatics	J. J. Wise (モービル, オイル)	o-Xの異性化 希土類交換X	
3	特公昭 49-39968	1969-8-26	キシレン類の異性化法	苑田, 佐藤 (東レ)	o-Xの異性化 Cu, Ag, Cr 型モルデナイト	

表8 ゼオライト触媒によるキシレン異性化

触媒	温度	空間速度	圧力	H ₂ /oX	oX転化率 (m+p) X 選択率	特許
AgH-モルデナイト	300°C	8 hr ⁻¹	70 気圧	26 モル/モル	40.2% 91%	特公昭 45-21930
希土類交換X	177°C	0.25 hr ⁻¹	29 気圧	-	39.4% 80%	USP, 3,377,400

表9 モルデナイトの選択性改良

触媒	原料	反応条件		反応結果 wt%		特許
		温度°C	空間速度 hr ⁻¹	異性化率	X 回収率	
Ag 担持酸型 Mor.	oX	300	8	oX 転化率 40.2	91	USP 3,281,482
Cu 担持部分 脱アルカリ Mor.	oX	380	1.8	"	70.2	特公昭 49-39968
	mX	380	1.8	pX/X	21.4	
Cu 部分交換 Mor.	mX	410	2.2	"	23.3	特公昭 50-22537

Mor. モルデナイト

4. アルキル芳香族の異性化

固体酸触媒の活性を知るモデル反応として、*n*-ヘキサンの分解、異性化、キュメンの脱アルキル、トルエンの不均化、ベンゼンのエチル化といったものが代表的な反応として古くから良く検討されている。このため、ゼオライトが固体酸触媒として有効であることが明らかとなった時には、これらの反応が並行的に検討されたと考えられる。トルエンの不均化反応を早くから手掛けたエッソ、モービルは、ゼオライトの不均化活性を強く意識し過ぎたため、不均化反応が好ましくない副反応として位置づけられるキシレンの異性化反応に、ゼオライトを適用するのが遅くなったのではないかと考えられる。

キシレンの異性化用触媒としてゼオライトが初めて出願されたのは1963年後半であり、不均化反応(表3, No.1)に比べ5年以上の遅れとなっている。アルキル芳香族の異性化に関するゼオライト触媒の特許出願状況を表7に示した。

アルキル芳香族の不均化反応において、ジアルキル置換体を用いれば当然異性化が起っていることも分ったはずであるが、副反応の不均化が強過ぎたため、異性化触媒には不適当と考えられた可能性もある。表7, No.1, 2の特許は表3, No.6, 7と同じであり、不均化の検討から異性化へと進んで来たことがうかがえる。これら初期のキシレン異性化反応結果を表8に示した。

表8の反応結果では選択性が悪く、工業化しうる成績とは云えないレベルである。例えば、AgH-モルデナイトの反応結果は(m+p)-Xの生成量36%、Xの損失量4%と云うことになる。生成したm-Xとp-Xの比率を平衡値に近い2:1と仮定すると、目的物質であるp-Xの生成量は12%であり、Xの損失はその1/3にも相当することになる。

UCCのLanewalaらはY型ゼオライトを用いキシレン¹⁸⁾、ジエチルベンゼン¹⁹⁾の異性化の検討を行い、ゼオライト触媒においてアルキル芳香族の異性化は分子間トランスアルキル化で進むと考察している。この様な反応機構であれば不均化を抑えた高選択性触媒を開発することは理論的には不可能な事となる。この様な事情からか初期においてはゼオライトをベースとし、キシレン異性化触媒を開発しようとする試みは殆んどなされなかったものと思われる。

ゼオライトを用い、従来のシリカ-アルミナ系触媒以上の高選択率を達成したのは表7, No.3の特許が最初と思われる。特許からみたモルデナイトの

選択性改良効果を表9に示した。

これらの技術がベースとなって、キシレン異性化反応においてもゼオライト系触媒の開発が可能となり、1971年、Isoleneプロセスが工業化¹⁷⁾されている。現在ではPt/Al₂O₃-Mn/SiO₂-Al₂O₃でスタートしたOctafining触媒もシリカ-アルミナ成分をゼオライトに変えていると考えられ²⁰⁾、モービル社もZSM-5を主成分とするキシレン異性化触媒を工業化している²¹⁾。

5. まとめ

(1) 一般にゼオライトの利用技術は吸着分離用途が先行し、触媒用途への検討はかなり遅れて始まったと考えられているが、特許情報からは触媒としてもかなり古くから検討されていた事が分る。現在の技術に通じる第2世代触媒利用技術の始まりは1950年代末ということができ、1930年代の末に吸着剤として知られていたゼオライトが触媒用途に使用できることが開示されていた事が注目される。

(2) ゼオライトの触媒としての有効性を見出した企業としてUCC、モービルが良く知られているが、ゼオライト触媒としての検討はスタンダード・オイル、エッソが先行していた。そして、これら先行の特許が先願、公知例となったため、ゼオライトに関する独占の特許が存在せず、類似の改良、限定特許が多数並立する様な状況を呈することになったものと思われる。

(3) ここで取上げた反応分野においては、ゼオライト触媒の出願を最初に行った企業は何れも工業化に結びつけていない。現在の様に、種々のゼオライト改質技術が開発されていなかったため、初期のデータでその後の改良をあきらめたケースもあったと思われる。発明がなされた時のタイミングも、その後の実用化に影響を与えていると思われる。過去の特許マップから開発の進め方について参考になる情報を読みとることができるのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) A. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, **18**, 120 (1756)
- 2) 原 伸宜, 八嶋建明, 化学と工業, **21**(10), 1274 (1968)
- 3) 高橋 浩, 化学と工業, **21**(10), 1287(1968)
- 4) 増田立男, ゼオライト, **4**(2), 12(1987)
- 5) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J. E.

- Boyle, Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2055 (1960)
- 6) P. B. Weisz, V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960)
- 7) K. M. Elliott, S. C. Eastwood, *Oil Gas. J.*, **60**, June 4, 142 (1962)
- 8) S. C. Eastwood, R. D. Drew, F. D. Hartzell, *ibid.*, **60**, Oct. 29, 152 (1962)
- 9) H. W. Kouwenhoven, W. C. van Zijll Langhout, *Chem. Eng. Prog.*, **67** (4) 65 (1971)
- 10) 井上武久, 佐藤真佐樹, 石油誌, **24** (3), 160 (1981)
- 11) P. B. Weisz, J. N. Miale, *J. Catal.*, **4**, 527 (1965)
- 12) H. A. Benesi, *J. Catal.*, **8**, 368 (1967)
- 13) 松本泰重, 森田義郎, 石油誌, **10**(8), 572(1967)
- 14) V. J. Frilette, M. K. Rubin, *J. Catal.*, **4**, 310 (1965)
- 15) P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, J. J. Wise, *J. Catal.*, **4**, 81 (1966)
- 16) USP3,578,723 (出願日 1968-4-18, 公告日 1971-5-11)
- 17) 佐藤真佐樹, 井上武久, 化学総説, **34**, 190 (1982)
- 18) M. A. Lanewala, A. P. Bolton, *J. Org. Chem.*, **34** (10) 3107 (1969)
- 19) *idem, ibid.*, **33** (4) 1513 (1968)
- 20) 特開昭 54-16390 (優先権主張日 1977-5-31)
- 21) 特公昭 53-41658 (優先権主張日 1973-9-13)