HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	触媒展望
Author(s)	牧島, 象二
Citation	觸媒, 16, 83-85
Issue Date	1959-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/30411
Type	bulletin (article)
File Information	16_P83-85.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

の酸化の仕事です。現在之等の一番打者としてエチレンの酸化を選んで工業化の準備を進めて居ります。工業化と簡単に言い捨てて居りますが，研究を始めたのは7年前です。触媒の選択の研究から始めて，パイロットを何回も組直してやつて来たわけであります。之が今年の5月に川崎に出来上る事になつて居ります。

その他に我々はプロピレン，トルエン，キシレンの酸化とか，或いはメタン酸化を研究して，二番，三番打者を養成して居ります。大きな夢をもち，それを育て行こうと考えて居ります。触媒と云う名を冠した会社として，その名を傷けない様大いに頑張つてやつて行き度い念願であります。会社紹介の様になつて恐縮でありますが，日本「触媒」と云うその名前に免じて御許し戴き度いと思います。

触 媒 展 望

牧 島 象 二*
(Shoji MAKISHIMA)

ここでは触媒の工学的，実用的問題は保留して，触媒機構の方法論，特に固体触媒のそれについて触媒全体の立場から考えてみたいと思う。この問題については私の持論を度々[1]述べて来たので重複を避けて，ごく素直に触媒の持つ化学的性格を再考してみたいと思う。

1. 触媒の4要素，即ち適性，活性，選択性と経年変化

水添反応の触媒にシリカを使う人は無く，酸化反応の触媒に CaF_2 を使う人は無い。何故かと聞き直られると明快に答えられる人は少ないと思うが，これらの物質が「触媒としての適性を欠いている」ことは化学者なら常識として身につけているであろう。このように触媒には先ず適否ということが問題になる。均一触媒ではこの適否だけで事柄の大勢が決せられ，同じ物質なら活性には差は無い筈である。固体触媒になると同一物質でも活性の差が現われて来る。これは固体には欠陥構造があり，それに強く左右される高次構造性(defect solid properties)があるからである。私共は触媒を論ずるに当つては先ずその適性を定め，次いで活性を論じ，その後に選択性や経年変化を吟味すべきであろう。物性や熱現象には物質構造論と熱平衡論から予測できる1次現象，これに更に速度論を加えてどうやら解き得る2次現象と，これらのみでは解き得ぬ3次以上の高次現象とがある**。均一触媒ではその化学物質としての性質で全性格が定まることから考えて，固体触媒でもその「適性」は1次または2次物性の範囲で扱い得るであろう。しかし活性，選択性となると少なくとも3次以上の現象となり，量子力学や統計熱力学をそのまま用いたのでは解き得べき問題とは思われない。現在の吸着学派的の扱方は一体，触媒としての適性を問題にしているのか，活性または選択性を問題にしているのか(多分は一括して考えているのだろうが)はつきりしない。この両者ははつきり区別して扱われるべきものである。ここに固体触媒研究の泥沼たる理由がある。この長年の因習を打破しなければ触媒研究の新しい発展は望めないであろう。

2. 触媒機構といえども化学反応機構の範囲を出ない

触媒の活性，選択性等が3次以上の現象であつても従来の化学反応機構と全く異なつた新しい法則が必要とは思われない。化学反応の中で早いものはテジカル反応，イオン反応，大多数の金属結合や錯結合の関与する反応，放射線の介入する反応などで，遅いものは等極結合の関与する反応と強固な固体格子中の拡散を伴なう反応である。触媒はつねに後者に対して仂くもので，この辺に解決の鍵がありそうに思われる。この際，固体触媒において吸着構造***に解決を求めるこ

* 東大工学部 応用化学科.

** 3次以上の現象は身近に極めて多い。物体の破壊，結晶生長(晶出する物質の結晶の形や大きさは予測できない)，粉体系の示す諸物性等がそれで，固体触媒の活性，選択性などもその好例であろう。

*** ここにいう「構造」とは狭い意味の構造のみならず，もつと広く「事柄の性格」という意味も含むものとする。

とが無理である事をつぎの二つの観点より明らかにしたいと思う。

第一は，ナフタリンの酸化→(無水)フタール酸，ニトロベンゼンの還元→アニリンのような反応を考えてみる。これらはそれぞれ各種の酸化剤(フタール酸の場合はクロム酸，発煙硫酸，MnO_2, V_2O_5 等と酸素)，または還元剤(アニリンの場合は鉄，亜鉛等と酸，各種水添触媒と水素等)によつて液相でも気相でも行わせることができる。液相無触媒の反応を考えると，活性の酸素または水素の発生剤を用いていること，および酸化剤または還元剤の種類が異なつても最終生成物が同一であることから考えて，ナフタリンやニトロベンゼンの酸化や還元の途中の機構は問題でなく，要するに活性な酸素や水素を得ることに問題があると云える。これを V_2O_5 や Ni 触媒を使う気相反応に延長して考えても，触媒の主要機能は O_2 や H_2 を活性化するにあると云えよう。しからばナフタリンやニトロベンゼンの吸着構造を論じても意味のないことであろう。またこれらの吸着構造や酸化，還元の中間段階を解析することも至難であろう。

第二は不均一触媒が液相である場合との対比を考えてみよう。液相であるから界面の問題はあるにしても構造欠陥や吸着構造の問題は無い筈である。そして次の数個の例に見るように，この場合は原因が全く触媒の化学的または物理化学的特性に求められるのに気が付くであろう。

例 1. NaCl と $AgNO_3$ の固相反応： 融点よりはるかに低ければ固相中のイオン移動の困難の為に反応は起らない。触媒として水を用いれば，水は両者を溶かす故直ちに反応を起す。無水のアルコールを用いても $AgNO_3$ の方を溶かすため反応を起すであろう。しかしペンタンを用いたら両者を溶かさぬため反応は促進されない。これは触媒が反応物質を溶解してイオンの易動性を増すかどうかという物理化学的な原因によるものである。

例 2. 液体アンモニヤと重水素ガスとの水素交換反応： これにはカリウムアミド (KNH_2) が良い触媒となる。KNH_2 は液体アンモニヤに溶けてその強塩基性によつて次式のようにアルカリ触媒として働いている。

$$KNH_2 \rightarrow K^+ + NH_2^-,\quad NH_2^- + D_2 \rightarrow NH_2D + D^-,$$

$$D^- + NH_3 \rightarrow DH + NH_2^-$$

KNH_2 を固体として用いても多分同じことが起るであろう。しかしアルカリアミドよりアルカリ性の弱いアルカリ水酸化物では触媒作用は認められないであろう。

例 3. アルミニウムと水蒸気との反応： アルミニウムを水銀でアマルガムにすると常温の空中でも水酸化アルミニウムが「ひげ」のように限りなく生成され，生長していく。この事実は素人を面白がらせる実験として良く知られている。水銀もアルミニウムも水素の過電圧が大きいから，水素過電圧の減少によるものでも無く，またアルミニウムは水銀中に均一に溶けている(少なくとも表面では)と考えられるから局部電池作用(local cell)とも考えにくい。結局アルミニウムの金属結合を弛めて，表面に固定した酸化皮膜のできるのを防いでいるためであろう。これは吸着構造を破ることで反応が促進される例である。アルミニウムを殆んど溶かさぬ Pb, Tl, Bi などの融体を接触させても，恐らく Hg のような触媒作用は無いであろう。

以上 3 例は，それぞれイオン結合，錯結合(酸アルカリ機構)，金属結合の関与する例を拾つて見たものであるが，いずれの場合も触媒の化学物質としての種類が「適性」を支配していることは明らかである。

3. 吸着学説取扱い方に対する批判

吸着的取扱いの不合理性を並べてみるならば

1) 化学反応系中にある固相は一般に固相反応をひきおこす可能性を大いに持つている。然るに固体触媒が外見上不変であるにはそれ相当の理由があり*，この理由こそその固体が触媒である最大の原因でなければならない。固体触媒を頭から「不変な 2 次元的な吸着の場」と考えることは不当である。

2) $KClO_3$, $KClO_4$ の熱分解に対する鉄属酸化物，炭素の黒鉛化に対する鉄属炭化物，MgO の結晶化に対する Fe_2O_3 のように，吸着が問題とならぬ純固相反応にも固体触媒が存在する。これらの例では触媒が固相反応を通じて働いているとしか考えられない。

3) 固体触媒と反応物質(ガスとは限らぬ)とを一括した系を考えると，一般に云つて化学反応を引き起す責任は固相側とその外側との両者にある。固相側を無条件に不変とする理由は無い。

* 理由が無くて不変なものは，その反応系に対してきわめて安定，不活性なものであることを意味し，一般には触媒とはなり得ない。

4) 固体触媒の活性は助触媒の添加や製造方法からもよく知られる通り，その構造欠陥にきわめて敏感である。しかるに吸着学派はせいぜい表面の種類くらいを取り入れるだけで，欠陥構造を取り入れた議論をほとんどしていない。辛うじて半導体学説がこれを少し取り入れた程度であるが，これの不十分な点は既に私が指摘した通りである[1]。吸着学説に固執する限り，目覚しい発展を示しつつある固体の欠陥構造論の恩恵に浴することはむずかしいであろう。

5) 吸着熱，吸着の活性化熱，吸着荷電の符号など測定又は算出したところで，ほとんど無限に近い触媒反応の多様性が，このように僅かのパラメーターで解決できるとは思われない。

4. 固相反応的取扱い

以上に対して触媒が固相反応物質として反応に介入していると見るべき証拠は数多くある。その中で最も有力なのは同位元素をトレーサーとする場合である。紙数の都合でほんの1～2の例に止めるが，一つは私共の研究室で行つた重酸素を含む重水と H_2 との間の重水素交換反応である[2]。$MgO\cdot Al_2O_3$ 触媒では触媒能が低いが，$ZnO\cdot Fe_2O_3$，$ZnO\cdot Cr_2O_3$，$MgO\cdot Fe_2O_3$ 等では高く，しかも触媒における ^{18}O 交換量と重水素の交換能とが完全に並行しているのを見出した。また触媒内に移行した ^{18}O の量は表面の僅かの層でなく，1時間内に触媒実質の何十%という大量に及ぶことが判明した。これは H と D の交換という一見して酸素と無関係の現象が，実は

$$[KO]+H_2\rightarrow[KO]\cdot H_2\rightarrow[K]+H_2O$$
$$[K]+D_2{}^{18}O\rightarrow[K]\cdot{}^{18}OD_2\rightarrow[K^{18}O]+D_2$$

のように触媒と酸素の授受を介して行われていることを示唆するものである。

もう一つ最近の興味ある例は ^{18}F (放射性，半減期約 2 hrs) でトレースした弗化アルカリと弗素化オレフィンとの弗素交換反応である[3]。常温附近でも交換は速かに行われ，弗化アルカリの10～数百層が交換されることを見出している。そして触媒としての活性が CsF＞RbF＞KF＞LiF＞NaF でこれは正しく弗化アルカリの融点 (したがつて Tammann 温度) と並行している。これは結局弗化アルカリに多くの欠陥構造があり，この附近の F^- が弗化オレフィンの励起構造 (たとえば $CF_3-CF=CF_2\leftrightarrows CF_3-C^+F-C^-F_2$) 中の負荷電部分の F と速かに交換するものと解釈された，この反応には安定格子内のイオン拡散を伴なう高温の遅い後続交換反応の存することも見出されている。

このように固相反応を前提とした場合，私のやり方は次のような筋書きである。

固体触媒の化学物質としての性格から 1) まず「適性」を考え，2) しかる後に適性のある物質の間で「適性の大小」を比べ，3) つぎに同一物質の間で欠陥構造を中心として「活性の大小」を比べ，4) さらに何段階かに分けた中間反応の難易の比較から「選択」性を論じ，5) 最後に固相側の繰り返えし反応を吟味して「経年変化」を推定しようというのである。

この場合

$$A+B\rightarrow C+D \qquad +\Delta F(\text{遊離エネルギー})$$

のような反応に対し，一般に

$$A+[K]\rightarrow A_1+A_2\cdot[K]+\Delta f_1$$
$$B+[K]\rightarrow B_1+B_2\cdot[K]+\Delta f_2$$
$$A_1+B_1\rightarrow C \qquad \Delta f_3$$
$$A_2\cdot[K]+B_2\cdot[K]\rightarrow D+[K] \qquad \Delta f_4$$

又は

$$A_1+B_2\cdot[K]\rightarrow C+[K] \qquad \Delta f_3'$$
$$B_1+A_2\cdot[K]\rightarrow D+[K] \qquad \Delta f_4'$$

のような部分反応に分ける必要がある。ただし [K] は固体触媒を，A・[K] 等は反応物質と触媒との何らかの形の化合物を示す*。そこでこの反応が円滑に進む為の必要条件は中間のどの反応にも大きな困難の無いことである。その為には中間の Δf_i のどれをとつても，これが大きな吸熱でないことが必要である。恐らくさらに望ましいことは，すべての部分反応が同じ足並みで揃うことであろう。何故なら

$$\sum_i \Delta f_i = \Delta F$$

の制約があるから，どれか特定の数個の Δf_i が大きな発熱なら，どこかの部分反応には必ず不利なものを生ずるからである。

このような解析の段階はまだきわめて不十分な議論であるが，部分反応に分けてその足並みを論ずることは一つの高次のエントロピーにつながる問題と思われる。私は前に述べた3次上の現象に今の所解決策が無いと述べたが，多分これは高次のエントロピー**の導

* たとえば $H_2O+CO\rightarrow H_2+CO_2$ ならば，次のように単純である。
$H_2O+K\rightarrow H_2+O\cdot[K]$ ， $CO+O\cdot[K]\rightarrow CO_2+[K]$

** 高次のエントロピーとは普通より一層微細な構造まで考慮に入れたとき，その構造を与える確率から算出されるべきものである。たとえば結晶の超構造は2次のエントロピーを与え，order disorder 現象は2次の相転移をなす。

入によつて解決できるものと思つている[4]。触媒の活性が何次の高次現象であり，その高次エントロピーをどうして決定するかが私の取組んでいる今後の課題である。

文 献

1) 牧島：「化学」増刊,「触媒化学」昭和32年4月，61頁；触媒付論会予稿 昭和32年(東京)；工化，触媒シンポジウム (昭和32年10月号)
2) 米田，平佐，熊井，広兼，藤本，牧島： J. Phys. Chem. 投稿中
3) J. A. Wethington, Jr. T. A. Gens, W. H. Christie and A. R. Brosi： 第2回 Genève 原子力国際会議報告，15/p/937 (1958).
4) 牧島： 物理学会誌，昭和34年，No. 2.

触媒懇談会の発足にあたつて

広 田 鋼 蔵*
(Kozo HIROTA)

この世の中は，神武景気になつたり，なべ底不況になつたり，種々様々に変転していく。この様な傾向は自然科学の学界の風潮にも見受けられると思う。新実験法が発見されたり，指導的理論が出現したりすると関連学界全体が活気ずき，時にはこれがきつかけになり，独創的研究が相次いで生れ，知識の広野が急に開拓されていく。やがて広野の限界に達すると，既得知識の掘り直しが初まり，マンネリズム的研究の横行となつて学界に沈滞の時期がやつてくる。この状態は次の新しい息吹がおとずれるまでつづく。

触媒化学，広くいえば反応論の分野とて，このような運命は免れない。重水素トレーサー法の発展と転移状態理論の誕生とを指標とする1930年代前半は反応論誕生の時期といえる1900年頃以来の華々しさがあつた。その後，反応論に発展はあるにしても，その頃に比べるべき急速な進歩はみられないが，最近の状態は或いは画期的成果が現われそうといつてもよかろう。そういう世界の反応論の状態は我国にも反映しているが，戦後の特異な環境下にあつたため，やや特種な傾向が我国では認められる。触媒懇談会の運営には今後この点を考慮すべき点が多いにあるように思われる。そのような観点から，本会の機関紙「触媒」の編集に関連して私見をのべさせて頂く。

便宜上，敗戦後から現在までの期間を，次の三期に分けてみる。第1期は昭和20～25年(1945～50)の時期で，戦後の物質不足の中に，乏しい研究費で細々と研究をつづけていた頃である。その上，当時は海外の研究を知るにも限られたルートで少数の新刊雑誌をのぞきみる位であつたから，益々我国の学的水準は相対的に低下するばかりであつた。ただ，海外諸国も戦争の影響を受けて，その進歩が著しくなかつたのが幸いといえよう。したがつて，その頃研究報告には海外の新知見の吸収にもとずく成果が多かつた。当然，この期は我国触媒化学においてもつとも暗い時代であつたといえよう。

第2期にあたるのは昭和26～30年(1951～55)で，占領政策の変化と，それにつづく講和条約の発効により(1952)，研究が自主的環境で行えるようになつた期間である。それに伴い，私生活の不安の減少と研究費の多少の増加は私共の研究意議を芽生えさせたのは事実でその上各国の文献の入手と海外への研究者の留学視察は直接に海外の研究状況を察知できるようになり，どうやら正常の研究体制をとることが可能となつた。しかし我国の学的水準の低さがはつきりと認識されたのも事実であらう。この頃，海外では新実験技術が急速に発達し，触媒の研究にもその適用が開始されだした(赤外吸収法，NMR, PSR, Field Emission 顕微鏡の発達)。したがつて，このままでは益々我国の触媒化学の劣勢は絶望的ともいう状況になる可能性があつた。ただ1951年から触媒討論会が連年催うされ，触媒化学者の結集が初まつたのは特記すべきであらう。したがつて本期にまで暗黒時代がつづいていた。

* 阪大理学部 (Faculty of Science, Osaka University).