



Title	第7回触媒討論会報告
Author(s)	荻野, 義定; 安盛, 岩雄
Citation	觸媒, 16, 88-94
Issue Date	1959-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/30429
Type	bulletin (article)
File Information	16_P88-94.pdf



[Instructions for use](#)

第7回触媒討論会報告

荻野義定* 安盛岩雄**
(Yoshisada OGINO and Iwao YASUMORI)

1. まえがき

第7回触媒討論会は、昨年(1977)の7月22日から3日間にわたって北海道大学で開催された。

この討論会がいかなる構想の下に開かれ、どのような成果を収めたかをお伝えするのが本文の目的である。このような試みは、依頼をうけた筆者らの経験、能力をこえるもので、果して討論会の様相を的確にとらえ得たかは、はなはだ疑わしい。しかし、研究者層の厚くなってきた今日、若い世代の側から討論会の報告が書かれるのも、相互理解のために無意味ではなからう。

今回の討論会の大きな特徴はおおよそ次の3項に要約されよう。

(1) 初めて講演予稿の審査制を設けた。これにより研究発表者は適当に選ばれた審査員とともに予め講演の内容について検討を行い、不備があれば補って研究成果の実体が誤りなく伝えられるよう配慮された。なお審査員として、

北海道地区； 堀内寿郎、管 孝男、小林晴男

関東地区； 斯波忠夫、田丸謙二

関西地区； 広田鋼蔵、多羅間公雄

の諸氏が依頼された。

(2) 講演者の希望により予め討論者を指名することとし、思付きでない内容ある討論を行うとともに、討論の糸口をつけ、議論が活潑化するまでの誘導期をなるべく短くするねらいをも含めた。そのためには討論指名者には開催前になるべく早く連絡及び予稿の配布が行われるよう考慮された。

(3) 開催地が北海道である点を考慮して、主要テーマを特に設けなかつた。これは却つて講演題目を極めて変化に富んだものとする効果があつた。

其の他、予稿への追加、乃至補足的説明に要する講

演時間に対して数倍の討論時間(30~40分)をとつた点、若干のグループに分けた講演の終了毎に、総合的な討論の場を提供する、「総括討論」を設けたこと、また運営技術面で討論票の記入とテープコーダー使用により討論を完全に記録して後の討論集発行に備えたのは、例年と全く同様であつた。

世話人会で打出された以上の運営方針は、Faraday Society によつて開催される General discussion に範をとつたもので、触媒研究所の英断による邦文誌「触媒」の公開および、本討論会終了後「触媒懇談会」が定常的組織として発足したことと併せて、次の発展への歩みを大きく踏出したものと云えよう。

2. 討論会の内容

これらの準備の下に開かれた討論会への参加者は約100名。会の趣旨の一つである「理論と応用の結合」からみて、大学等試験研究機関以外からも多数の参加があつたことは、19件の講演数とともにこの会の着実な発展を物語るものであつた。

研究発表は主として固体触媒に関するものであり、その詳しい内容は、既に講演集および討論集に夫々掲載されている。従つてここでは、発表された研究と討論との相互関係に重点をおき、併せて触媒研究の現状から将来の方向をうかがつてみたいと思う。そのため便宜上、内容を(1)触媒反応の速度論、(2)触媒表面の反応系、(3)触媒の構造と性質、(4)触媒の応用、の4つに分け、夫々の立場からみた会の模様をお伝えすることとした。

A. 触媒反応の速度論

速度論的研究は、単に反応の過程を定量的に表現する手段を得るためばかりでなく、触媒上で進行する現象の微視的な模様を描き出そうとする点に意義がある。そしてその意義の重要性のために批判もまたきび

* 東京工業試験所 第6部

** 東京工業大学理工学部

しい。動力学が触媒研究の歴史的発展過程において、指導原理として収めてきた大きな成果は言うまでもないし、今日研究手法としての有効性について多少懐疑的になっている人々にとつても、この種の予備知識が、その研究に何等かの形で寄与しているのも事実であろう。

果して動力学の立場からどの程度まで真実に迫ることができるか、またその発展すべき方向はどこか、本討論会の状況からそれをたづねてみよう。この分野における本討論会の特徴は、従来と異なり、統計力学、量子論などに基づく、いわゆる純理論的研究が見られなかつたことで、何れも得た実験的事実をもとに、動力学の検討を加えている。

さてこの種の研究としては、討論会劈頭の戸田(北大理)による“パラジウム中の水素拡散および透過”の研究が挙げられよう。この研究は特異な金属として水素電極、水素化反応研究に屢々用いられるPdの水素透過について、内部拡散が律速過程となるように条件を設定し、しかも透過速度の圧依存性、表面汚染の影響、拡散係数などの検討から、予想の如く拡散律速となつていことを確かめている。水素透過の律速過程決定について、従来の諸研究のあいまいさに対し、堅実な実験的知見を加えたものと云うべく、さらに水素の表面存在状態などへの研究の発展が期待される。簡単な系であるが、その律速段階決定についてとられた多角的な手法は動力学的研究の好例であろう。

同じくこの金属の水素吸着能と、水素化触媒能に注目して、従来ニッケルを中心に行われて来た、エチレンの水素添加反応の研究に新たな観点を与えようとするのが安盛(東工大)の研究である。Pd線について得られた反応は水素圧について1次であつたが、この反応に関与する素反応群を見出すために、Pd黒による水素、エチレンの吸着および、エチレン吸着膜と水素との反応生成物などが検討された。その結果、従来の会合反応経路に加えて、エチレンの強い解離吸着の存在および、吸着エチレンが、解離吸着により生成したアセチレンの水素化より生ずる可能性を指摘し、反応次数より水素の解離吸着が律速であると推定した。この律速段階をとるならば、吸着エチレンが、単なる吸着に依るものか、或いは上記の経路によるかの区別について動力学は何も語らない。しかし、このように区別できない過程を反応の一つのステップとして考えることは無意味であろうか。この問題は最終日の総括討論で取上げられた。なおこの研究は、速度論的研究が今

日当面している多くの問題を含んでいる。即ち“活性表面は均一か不均一か”、“吸着などの測定から果して、反応中のWorking stateが推定出来るか”など、また齋藤(東大工)の質問にあつた吸収水素の効果は、素反応の推定に当つてやや飛躍した論理の穴埋めとともに、講演者にとつての将来の課題であろう。

何れにせよ今日、速度論的研究は構造論的研究の裏付けを持つことが必要な段階にあり、またその限界を拓くために新しい実験手法の開拓が強く望まれる。雨宮(東大工)は、全属触媒によるブテン水素化反応研究の一環として、Ni触媒による結果を発表した。生成物の分析手段として、最近急速に発展したガスクロマトグラフィーを利用した点、本邦で最初の研究と云つてよいであろう。得られた結果はエチレンの水素化反応における、堀内-Polanyi機構をそのまま拡張すればよく説明できるとの結論であつた。特に注目に値したのは、水素化と同時にブテンの異性化が進行するこの反応で、生成した異性体は、ガスクロマトグラフィーにより容易に分析され、従来測定が甚だ困難であつた異性化速度を容易に分離測定し得た点である。新しい実験手段により、取扱いの可能な領域がひろがつたと云う意味で、速度論的研究の発展方向を示す典型的な例であろう。なお得られた異性化反応の知見は、従来の水素化反応および水素交換反応についての解釈を評定する材料を与えた点で二重の意義を有するものとなつた。反応の温度依存性など今後の研究の発展が注目される。

川口、中村(大阪市立大)は、シリカ、アルミナ触媒によるプロピレンの重合反応を、Zeldowitchの速度式を適用して考察した。この種の反応では複雑な生成物が触媒に付着する等、困難な問題が多い。このため川口は先ず初期速度、初期吸着量等についての検討から反応機構を探ろうとしている。この探り易いところから、という意図は頷けるが、又重合のように応用面で重要な反応の触媒では、実際の反応条件での性質を知りたいという要求も強い。

総括討論の際、齋藤(東大工)の“重合触媒で実際に解明を要求されているのは初期よりもむしろ、表面が生成物で汚染されているような状態での触媒の機能にあるのではないか”との意見はこの立場を代表すると共に、基礎と応用との隔りが、大学などの研究者間にもあることを感じさせた。またこの発言は基礎研究者にとつて切実な問題である。“何を、いかに、研究すべきか”を更めて考えさせ、慶伊(東工大)は“基礎的知

見は不変だが、技術はその知見の若干を必要としながら経済的条件に支配されて変化する。しかし歴史的に基礎科学はその時代の技術の最重要な問題に密着してきた”との感想を述べた。

河口、高野、歌丸、富田(東京学芸大)は、種々の金属アミン錯塩による水溶液中の過酸化水素の分解を検討した。この反応では、初めの錯塩よりそれが分解して生ずる物質の活性が大きいため、反応速度は一般に初期のおそい部分と、後に続く速い部分に分れる。反応進行中に触媒が明らかに変質するこのような場合、取扱いの容易でないことが想像される。反応機構の解明等将来の課題であろう。この研究について佐藤(北大触研)の「水酸化物が生じ、それが媒触として有効と推定されたが、最初から水酸化物自身を触媒として検討してみたか」との要点を衝いた質問に対して、「水酸化物ゾル粒子の大小が大きく影響する」とのことで問題は極めて複雑である。通常の固体触媒ではこのような極端な変質は起らないのであろうが、「再現性」の問題がこれと関連するのではなからうか。

以上の他、三井(東北大工)は広範囲の有機化合物の水素添加、水添分解反応について、光学活性の保存率、ワルデン反転の有無など分子構造との関係から、有機電子論的立場により反応機構を推論した。その反応模型は極めて具体的で、吸着状態、反応体の相互位置、電子およびプロトンの移動などが、手にとるように示された。この速度論的検討なしに機構を論ずると云う有機化学的な考え方は、参会者に新鮮な興味を呼びし広田(阪大理)、樋口(東北大)、斯波(東工大)、織戸(東工試)らの多数の発言が行われた。講演者の推定した反応機構を速度論的に確めるには、表面過程が律速となる条件下にあることが必要である。その確認をたづねた村上(東工大)の質問は当然であるが、講演者の立場との差を端的に示したものと云えよう。しかし、一般に採用されている速度論的手法の外に、多数の反応の結果が矛盾なく説明されるという理由から1つの作業仮説を立て、その上に立つて更に研究を進展させていくのも、“触媒の化学”を確立するための、価値ある方法ではなからうか。

B. 触媒表面の反応系

触媒表面で起っている反応その他の現象を直接とらえたいのは研究者に共通の願いである。Aで述べた速度論的研究では、多少のニュアンスの違いはあつても反応速度、生成物の組成などの比較的少ない、しかも間接的な知識を基にして、それを推定しようとする点

では皆同様である。通常、最初に仮定された機構から出発して、長い論理の鎖を辿つた末に得られる速度式が実測と比較されるのであるから、その過程で触媒表面に関する知識不足のため必然的に入つて来る諸種の仮定の任意性と相まつて、異なる機構によつても実測結果を同様に説明できる場合が屢々生ずる。速度論的手法に対する不信は主としてここから発生しているのであるが、これは、必ずしもその手法に罪があるのではなく、我々の表面状態に関する知識の不足に原因がある。むしろその限界を知つて、新たな実験的手段の開発により、仮定の幾分でも事実置き換え、論理の鎖を少しでも短かくすることが必要である。この意味で広田、桑田、中井(阪大理)の吸着状態の赤外線吸収法、田丸(横浜国大工)の反応中の吸着量測定は、研究発展の方向を示すものとして注目された。

広田らの研究は、従来、Schwab, Eley, Dowden等が夫々速度式の解析から推定している、金属触媒上での蟻酸分解の機構を、赤外線吸収から再検討したもので、Ag, Cu, Ni, Zn等に吸着した蟻酸の状態から、2つの酸素原子により表面に吸着している HCOO^- が反応の中間体となる機構を支持した。これは同じく、広田、大滝、小林等による反応中の吸着量測定、重蟻酸を使つた同位元素効果の測定等により裏付けられた。このような測定は、極めて直接的であるだけに、試料の状態に鋭敏であろう。田丸、松下(北大理)らは、この点から触媒の酸化度、吸収測定技術面で質問を行い、また田丸は同位元素効果について、J. Blockの結果を引用しつつ、不純物、水分の影響を質した。一方得られた吸収帯の解釈も重要である。戸谷(北大触研)の「吸着状態では金属との結合が10 Kcal程度となるから、吸着状態は純イオンと多少異なるのではないか。」 $\text{HCOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の過程で、表面の H^+ と HCOO^- 中のHとの距離は3 Å程となり、反応は進みにくい。純イオンに近い吸着状態を考える場合には、Eley機構(2個の水素原子で表面に吸着する蟻酸を中間状態とする)の可能性は如何」との質問に対して夫々、「吸収帯のずれが小さいのでそれ程の変化は起っていない。」「1700 cm^{-1} 附近の吸収帯が出ていない点から、Eley機構による解釈はつけにくい。」と具体的な測定結果に基づいた説明がされたのは、赤外線吸収法の有効性を示したものと云える。かくして我々は表面上の中間体を、殆んど実視するのと同様にとらえることができる。

しかし、速断はさげねばならぬ。慶伊は観測された

中間体が多量であることは、必ずしもそれを經由する反応が速かに進むことを意味しない。「赤外から“もの”はつかまるが、**dynamical behavior** についての“きめて”を与えられるだろうか」と疑問を投げた。こう云つても、速度論的取扱いの現状が肯定されているわけではない。「反応次数をきめ、速度定数を求め、それを活性化エネルギーおよび活性化エントロピーの二つに分けて一応終り、ではあまりに形式に惰する。モデルに対応する“もの”の存在を確かめる必要がある」と述べている。

要するに長短補いつつ、凡ゆる手段を駆使して真実を追うべきなので、広田はこの点を「赤外吸収は今までの電導度測定などに比べて、より直接的に吸着の微視的状态を捉え得るし、又見落しが無い。**kinetics** が不要と云うのではなく、微視的なこの種の研究が少なすぎる点を指摘したい。**kinetics** の出発点の任意性のある程度狭めうる点で今後有効であろう」と述べた。また試料の清浄化が強調され、管(北大触研)は高温排気による吸着ガスの除去について、小林(北大触研)は「蒸着膜が一応清浄面の目安となろう」との見解を夫々述べた。

以上の赤外吸収法は直接、吸着状態に迫りうる点で極めて有力な手段であるが、反応進行中の状態をも観測できるよう今後発展させる必要がある。赤外線吸収程、微視的ではないが、田丸らの行つた一連の研究は触媒のいわゆる“**Working state**”をとらえようとする努力のあらわれと云えよう。先ず田丸、三宅の「ガスクロマトグラフィーによる接触反応機構の研究」ではコラム充填剤として触媒を用いると云う秀れた着想により Pd による蟻酸分解反応が検討された。反応系物質である蟻酸、一酸化炭素および水素の **retention time** 測定と、同じ反応系についての反応速度測定から総合して「蟻酸分解中、触媒表面は、可逆吸着を行う水素で殆んど蔽われ、蟻酸の吸着段階が律速である」との結論を得た。またガスクロマトの利用によつて、反応温度附近の吸着熱推定の可能性があると示唆した。一方反応中の吸着量測定は、同じ講演者による「タングステン上のアンモニア分解および合成反応」(第7回討論会) また先に述べた広田らの「銀触媒による蟻酸分解機構の研究」にも用いられた比較的新しい方法である。田丸の研究は、上記の広田らのと偶然、同じ反応系について、やや高温側で行われた。反応中の H_2 および CO_2 の吸着量がほぼ等しく、しかも各単独の場合には吸着が殆んどみられない点から吸着は蟻酸の状態

で生じていると推定、反応速度と蟻酸吸着量の比例性から、反応は触媒表面のかかなりの部分を占める均一部分で起つていることを示唆し、活潑な討論が兩宮、広田、戸谷、管、堀内らとの間に行われた。この田丸および先の広田らの結果を総合することにより銀上の蟻酸分解反応の機構は著しく鮮明かつ立体的に描き出されたのは興味深い。そして更に詳細な探究が続けられるなら、広田らの推定した機構により蟻酸から分れた H^+ 、又は H の挙動が次に問題となつてくる。これもまた近い将来、核磁気共鳴吸収などの近代的手法により解決されるであろう。

C. 総括討論(速度論をめぐつて)

上に述べた赤外吸収法の利用、また反応中の吸着測定は、何れも従来の“速度論的仮定”の内容に対して、実証的検討が加えられ始めたことを示しているが、その適用過程では、速度論の知識が、実に豊富に利用されているのが見られよう。最終日の総括討論では、「触媒反応の速度論」について集中的に議論が行われたので A, B に述べて来た研究と討論のしめくくりの意味でここに取上げることにした。

この討論では、先ず堀内(北大触研)から問題が提起された。堀内は、「**Rideal** 機構が真面目に相手にされるのを不思議に思う」と冒頭し、「我々は原系および臨界系の状態のみから素反応速度が決まることを認めて活性化エネルギーや反応の **kinetics** をきめている。そうなら、臨界状態へどんな経路でいかは、観測されたデータの範囲ではきまらない。」「**Hinshelwood** の **true activation energy** および **apparent a. e.** などの概念は、古典的な **Arrhenius** の活性化分子仮説から脱しきれず、**negative** の活性化エネルギーは考えにくいとする固定観念に基づく」ことを指摘した後、今日確立している活性化自由エネルギーの立場からみれば、活性化エネルギーが負となつてもよい理由を明快に述べた。斯波(東工大)は、「**Rideal** 機構は反応の **picture** を考えやすくするための便法であろう。それが吸着分子を釣上げるとの具体的内容をもつとは云えぬ。また負の活性化エネルギーの場合は活性化エントロピーに対する制約が大きいため、特別な型の反応に限られよう」と見解を述べ、堀内は不均一反応にその可能性の大きいことを指摘した。管は **Rideal** 機構、**Langmuir** 機構について歴史的に展望し、「堀内の反応論は **activated complex** の占める場所如何により夫々 **Rideal** または **Langmuir** 機構に対応する一般論である」と述べ、堀内の補足的説明とともに問題の焦点を鮮明にした。

ここで指摘されたのは Langmuir 機構では化学吸着した分子間の横向の衝突で反応が起きるとか、Rideal 機構では、化学吸着分子と上の物理吸着層 (又は気相) にある分子との上下衝突によると云うような一反応経路を推定するに当って便宜的に考えられた微視的なモデルが、反応機構 (律速段階の指定を含む) の確定した後も尚その実在を保証されたかの如く用いられている点にある。しかし、これまでの議論の示すところは速度論的取扱いから “その限界をこえたモデルの議論をすべきでない” 点にあつて、知見の増大に伴う実証の可能性まで否定するわけではない。この観点から慶伊 (東工大) は「Rideal 機構と Hinshelwood-Langmuir 機構の吸着量の少ない所との区別は、実験的に困難だが、一歩を進めて反応の step としての意義がないだろうか。現状では不可能に近いが、step としての違いは将来計算できる可能性がありそうだ」と述べ、堀内は「step として区別しうるなら十分意味がある」と答えた。問題は結局、触媒表面上の反応系のポテンシャルエネルギー曲面の知識に帰着する。将来の理論的、実験的発展にまつべきであろう。

その他、実証的な立場から、広田 (阪大理) は「kinetics のみから考えると任意性が極めて多い。それは赤外吸収のような新しい研究手段の開拓によつて解決されよう」と発言、また田丸も「ガスクロマトによる反応中の吸着熱測定から、Rideal, Langmuir 両機構の step として区別できる可能性がある」と述べたのは、夫々の研究成果に立つ見解として興味を深かつた。

D. 触媒の構造と性質

触媒の機能をその物性、例えば電導性、磁性などに結合させようとする試みは古くから行われてきた。また過去数回の討論会で、半導体理論と触媒作用の関連性をめぐつて、激しい討論があつたことは記憶に新しい。今回の討論会では、そのような論争の “眼” となるべき研究発表のなかつた反面、夫々の研究内容に過去の成果が反映して、測定技術の改善、考察の緻密化など見るべきものがあつた。

先ず半導体論的研究として、河口武夫 (東京学芸大) は、 V_2O_5 触媒への気体吸着を、電導度および表面電位の変化測定により追求した。従来この種の測定に対して向けられた多くの批判がよく消化され、試料として V_2O_5 単結晶を用いたこと、又表面電位測定用電極の選定など慎重な考慮が払われた。先ず比電導度および carrier 易動度の試料厚さに無関係であることから、試料の均一性、製造条件の再現性を確めた後、 NH_3 ,

HNO_3 吸着に伴う変化が検討された。化学吸着した NH_3 は正、 HNO_3 は負に帯電する。吸着 NH_3 による carrier の増加から吸着分子数が (010) 劈開面について量的に得られる等、堅実なデータの蓄積はやがて大きな発言力を有つに至るであろう。

藤田、管 (北大触研) は、最近多くの研究がなされ始めた、一光と触媒との協同作用—光接触反応の基礎研究として、酸化亜鉛とそれに吸着した酸素の系に対する光照射の影響をしらべた。300°C で排気後室温で酸素を吸着させた系では光脱離が起るが、高温で排気、酸素により酸化の後、冷却して酸素を吸着させた系では逆に光吸着が起る。これらの現象は、化学吸着或いは物理吸着した酸素と照射による伝導体への励起電子または発生した正孔との反応として巧みに説明された。高橋 (東大工) らによる反応機構についての若干の討論の後、慶伊の質問に答えて、実際のエタノール光接触酸化反応に対する ZnO 触媒の作用にこの結果を適用すれば、酸化状態での高活性と、光吸着による酸素吸着増大とがよく対応することを明らかにした。触媒の物性研究は動もすると活性との関連を欠きがちであるが、それが考慮されている一例といえよう。

斯波、村上 (東工大) は「アセトニトリル合成触媒の研究」において、化学工学的規模での合成反応の動力学的特性及びアルカリ塩添加による選択性の向上を、アルカリ塩添加量および真空処理条件を変えた触媒に対するアンモニア吸着の知見から基礎付けた。触媒表面の酸性、非酸性中心への吸着が区別され、反応の律速段階は非酸性面上の吸着アセチレンおよび解離吸着アンモニアの表面反応であるとし、添加アルカリ塩は副反応を起す酸性中心を減少させるとともに非酸性面へのアンモニア吸着を増大させて、選択性の向上をもたらすことを明らかにした。動力学、触媒の構造、さらに実用性と広範囲に及ぶ総合的なこの研究の成果は、明快な論旨と相まつて、人々の注目を浴び、吸着、反応速度についての基礎的なものから、触媒の性状製法に至る多数の質問が集中した。この研究は基礎と応用の結合を示す典型として、後の総括討論で再び上げられた。このような触媒の構造と反応論、さらに実用性を結び付けた、他の一つの研究として、内田、荻野、大場 (東工試) らによる「 $ZnO \cdot Cr_2O_3$ 触媒の研究」がある。メタノール合成用触媒としてのこの混合触媒の研究は、既に 2 回に亘つて討論会で報告され、その動力学 (第 5 回)、結晶構造と分解活性および電動度の関係 (第 4 回) が発表されている。今回はクロム添加率の変

化による合成および分解反応速度を解析し活性化熱、頻度因子、選択性への影響を検討し、X線による構造の探究にその裏付けを求めた。クロム含有率の増加につれて上の性質は $ZnCr_2O_4$ のそれに漸近することから、クロムの促進作用およびスピネルの表面占取率などが明らかにされ、従来の“スピネル表面は活性に乏しい”との説が修正を要することを見出した。この結論はアセトン洗滌により非結合の CrO_3 を除いた触媒の知見から得られたもので、混合触媒の場合、単純な混合比のみでなく、その結合状態の検討が必要であることを示したものである。

以上の研究では、触媒としての有効性が既に知られている物質の活性状態にその焦点がおかれている。しかし着目する反応の触媒として“何を選ぶか”と云う問題の根本的解決に程遠い今日、広範囲の組織的な研究から、ある種の作業仮説を抽出する手法も用いられてよい。牧島、米田、齋藤(東大工)はこの観点から、亜酸化窒素の分解反応をTest reactionとして金属酸化物の活性をひろく検討した。また原子炉内中性子線照射による活性の変化をしらべた。結果は、*p*型、*n*型半導体および絶縁体に分けて整理されているが、必ずしも半導体としての物性に関連を求めているわけではない。半導体理論の立場からすれば、飯田(名工試)が指摘したように、不純物の影響や100%スピネルであるか否かが重要となってくる。講演者の見解は、要するに、活性の大綱を決めるのは“化学種”であつて、上記の質問や、河口(東京学芸大)の「若干の酸化物の分属」についての異なつた見解などに示された多少の不明確さは、発表された大局的な結論を凌駕するものではないと云うことであろう。ここにも又“触媒の化学”を先ず確立しようとする強い意欲の現われがみられた。独自のこの研究の発展が注目される。なおこの後の討論で、入江(住友化)、松浦(三菱化成)、山中(科研)により実用触媒を扱う立場から夫々見解が述べられた。

E. 触媒の応用

応用および化学工学的な研究としては、齋藤、佐高(名大工)の水-重水素間の水素原子交換反応、原、安達、倉田(日触)の SO_2 接触酸化反応速度、織戸、河内(東工試)のNi-Cr-ケイソウ土触媒による水素添加、および山中、高木(科研)の安定化ニッケル触媒が挙げられよう。齋藤らは、通常気相で行われるこの水素原子交換反応を、液相について検討した。平衡およびエネルギー消費からみれば低温で行うのが有利であるが、反応は液相となり反応速度は物質異動に支配されて著しく

おそくなる。即ちこう点が解決されれば実用になる。ここでは、攪拌速度、泡出速度、圧力など諸条件と反応速度との関係を求めた。触媒は気相交換用の活性炭-白金触媒が懸濁状態で用いられたが、反応速度を支配するのは、予想の如く、水素気泡と触媒表面との間の物質移動であり、全交換速度は水素圧の高い程有利との結論が得られた。この研究では、一般の触媒化学者に馴染みの少ない化学工学的な概念、例えば膜抵抗、物質移動係数などが、頻りに用いられている。従つて、松浦(三菱化成研)の触媒粒径の影響についての発言は別として、討論者との立場にやや隔りが感ぜられた。この領域での研究は触媒の実用化に伴なうものであり、基礎の側からなされたその努力は高く評価されるべきであろう。原らの SO_2 酸化反応速度の研究もまた、実用の線に沿うもので、触媒の活性および特性を量的に表わす実験式の誘導とその適用に重点をおいている。この考え方は、松浦の $\log k-1/T$ 関係を示す線が屈曲点をもつのは、低温および高温側で反応機構が変化しているためと思うが、それを単一の式で表現しているのは如何」との質問に対して「反応機構が解明されるまで速度式が出来ないのは困る。ある形の式が事実をよく表わすならば、信頼性のたかいデータでそれに合わないものがでてくるまで、充分有用である」との見解によく示されている。なお、多羅間(京大工)も「得られた式が、その理論的意義はともかく、触媒活性の尺度となり、反応炉設計等に利用しうるならば、実用上意義がある」との書簡を座長によせた。

織戸らは、カルボニル化合物の水素添加に対して反応系内に加えられた塩基性物質の影響を検討した。この研究は、触媒そのものより、むしろ触媒がその能力を発揮しうる条件に主眼がおかれている。Ni-Cr-ケイソウ土触媒とともに、オートクレーブ内に加えられた水、トリエチルアミン、カ性ソーダ水溶液、石灰水などは、一般に反応液に溶解してpHを高める場合に促進作用を持つことが示された。

討論は三井(東北大工)との間に、 OH^- イオンによる分極状態について行われ、また管、堀内は関連研究として、白金、ニッケル触媒によるベンゼン、シクロヘキセンおよびアセトンの水素化反応に対するアミンの効果を紹介した。

山中(科研)らは、先に常温常圧で水素添加能をもつ高活性の触媒を、空気中でも安定に取扱える方法を見出したが(第5回)、今回はその安定化ニッケル触媒の特性の若干を発表した。活性状態にある触媒は赤血塩

溶液を還元する能力があり、これは化学吸着状の水素に基づくとした。種々の水素化触媒によるアセトン水溶液の水素吸収が、夫々の触媒の赤血塩還元量と平行関係にあることから、赤血塩還元能をもつて、一応水素添加能の尺度とした。CO₂やN₂で安定化した触媒は、予想の如く赤血塩を還元することが認められたが、一方 Superficial oxidation を施したものは還元性がなかった。このCO₂やN₂の脱離しにくいことが空气中で安定な原因と考えられ、水はこれを除去するに最も有効であり、従つて安定化触媒は水中で活性を示すなどの事実が、その現象論的な説明とともに述べられた。この安定化ニッケル触媒の更に詳しい性質は、堀内、斯波などの質問から、例えば「使用後の触媒は空気に触れても発火しないが、活性を失う」ことなどが明らかにされ、また管は「CO₂による安定化では、吸着熱が22 Kcal/moleの程度だから、酸化が行われている可能性がある」と指摘した。実用触媒では、寿命、強度、安定性などの因子が重要な場合が多く、そこには、基礎研究者に敬遠され勝ちな要素も少なからず含まれている。しかし、未開拓のこの領域にも研究者はその力を併せるべきではなからうか。この意味で、討論の雰囲気は、山中の豊富な問題提起とともに、まことに発展的なものであつた。

F. 総括討論(基礎と応用の結合)

今回の討論会では、基礎から実用への幅のひろいつながりを示したものと、斯波らの「アセトニトリル合成触媒」の研究が関心の的となつた。この研究をめぐつて始められた「基礎と応用の結合」に関する討論の中からその要点をぬき出してみよう。

斯波は、まず研究の工業化コースについて、「工業的規模であれ、研究室の規模であれ、触媒の chemical facts は変らない」と前おきして「実用触媒として、活性はもつとも重要とは云えず、選択性を上げる方が得策である。装置も大きくすると、heat balanceなどに問題があるが、森川(東工大)の協力を得て殆んど解決された。結局、ある程度目安のついた触媒は、工業化に当つて専門家に委せた方がよい」と述べた。

「触媒の使い方」には反応装置の問題も含まれよう。小林(北大工)はこの点について「新しい装置をつくる機会はなかなかないが、若しあれば、入手できる最高性能の触媒に適したものを考えるべきだ。実用触媒はやはり活性より、長期間安定して使えるものの要求が大きい」と見解を述べた。触媒の chemical facts は基礎、応用を通じて同じであらうが、その研究方法に

は夫々の立場により違いのあることも事実である。斎藤(東大工)は「触媒研究では、よい触媒を選ぶとか、現在の触媒の改善を行うとかの問題と直結することが重要であると思うが、斯波らの固体酸触媒研究の進め方はこの点に意義がある」と発言し、川口(大阪市大)に対して「シリカアルミナ触媒が実際に重合触媒としてはたらく場合、その表面状態は反応初期の清浄面から著しく異なっている筈である。従つて研究しやすい反応初期での速度式の検討と現実に要求される問題との隔りが大きすぎるのではないか。これを如何に結び付けるのか」と、灯下の明るみと外の暗やみに例えつつ質問した。川口は「暗やみを探ぐるには、少し明るい部分からいくのも一方法である」と応じて、「実際の触媒表面は複雑で、理想化された初期速度だけでは、確かにあまり役立たない。しかし何らかの手がかりの得られる場合もある」と例を挙げて見解を述べた。慶伊は「触媒化学の主要な問題は大部分基礎の問題で、現場での主要な問題は技術の問題である」として技術と基礎化学との関連性を述べた後、「現場の側からする“余りにも基礎的すぎる”という批判は、基礎研究者が現場との関係をもたず、1900年代の触媒を相変らず扱っているからであらう。現在実用触媒として重要なものは、やはり基礎研究の対象としなければならぬ。要するに夫々の独自性を尊重しつつ、お互いにもう少し結合を強めた方がよいと思う。触媒討論会は、この結合点であるという点で意義がある」と結んだ。

以上は総括討論での主な発言であつたが、ここで討論のあり方について若干反省すべき問題があるように思える。この基礎と応用との結合というテーマは、第4回(1954)以来殆んど毎回、討論の話題となつてきた。その間有益な発言が多くなされたが、その内容は一般に、抽象的であつた。又発言者も次第に固定し討論がかなり型式化しているのが実状ではなからうか。結合の必要性は、過去の殆んどすべての発言者が強調して来た点であり、これには最早異論のあろう筈はない。姿勢は“そのために何をなすべきか”を考える段階に來ている。これに関連して今回は、例えば斯波らの研究が討論に一つの具体性を与えた。現段階で真に必要なことはこのように個々の研究内容について、基礎研究がどのように行われ、又それが実用化されたか、そしてその内容のどこにこれから解決すべき点、或いは開拓すべき基礎の分野が残されているかを知ることであると考える。同じ趣旨で、今まで屢々企画されながら実現しなかつた、「触媒化学、実用触媒化学工業の展

望」を与える総合講演などが行われることも望ましいし、また討論会のテーマとして、例えば「触媒の製法」、「耐久性」、「被毒」、「使用法」など実用的な問題を加えることも考えるべきではなかろうか。何れにせよ、今後の討論または会の運営に当つて、研究者の啓発と相互の理解を深めるような具体的方策の樹てられることを強く望むものである。

4. あとがき

以上簡単であるが、触媒討論会の報告を記した。会の模様と収めた成果の幾分でも、お伝えできていれば幸いである。またこの機会に、会の円滑な運営や掉尾

を飾つた月寒牧場の懇親会など、北海道大学関係の方々の払われた努力は、来会者一同の深く感謝する所であつたことをお伝えしたい。

なお討論会の最終日には、参会者全員の賛同を得て触媒懇談会が発足した。この人々の結合、そして研究の結合が触媒学発展の原動力となることを期待して、この報告を終える。

付記 個々の研究内容や発言について理解の誤りも少なくないと思いますが、関係各位の御許しを乞う次第です。

第 8 回 触媒討論会講演題目

日時 3月31日(火) 4月1日(水)

会場 大阪商工会議所

大阪市北区堂島西町一番地

第1日 (3月31日) 午前9時より

1. ニッケルに対する重炭酸ガスの吸着
(阪大理) 広田鋼蔵○小林康司・木地実男
2. 酸化亜鉛の水素吸着の不均一性について
(阪府大工)○窪川裕・外山修
3. 酸化亜鉛に対する一酸化炭素の吸着
(阪府大工)○窪川裕・外山修
4. 磁気的方法によるガス吸着の研究
(京大工) 多羅間公雄○梅田昭司
5. 金属表面への化学吸着 (北大触研) 戸谷富之
6. 混合ガス吸着の研究(その1) 気-吸着相平衡線図の理論とエチレン・エタン系の実験
(東工大) 慶伊富長・金高純一・高木徳二

(午後)

7. 接触反応中における触媒表面の吸着と反応速度、銅触媒によるギ酸の接触分解反応
(横国大工) 田丸謙二
8. 重合用触媒・オレフィン附加化合物のスペクトルによる研究
(阪大工) 堤 繁○松本忠也
9. イオン交換樹脂触媒と塩析効果
(静岡大工) 海地昭三

10. イオン交換樹脂触媒の研究

(名大工)○齋藤弘太郎・嶋本文男
佐高脩・三島康雄

11. 白金電極の挙動について

(立大理)○三矢篤・大林武子・高昌東士・星貞夫

12. 鉛における水素過電圧 (立大理) 山崎恒博

第2日 (4月1日) 午前九時より

13. ラネーニッケル触媒の活性

(武田薬工研究所) 石川重三郎

14. シンタリングに伴う亜鉛クロマイトの構造とメタノール分解活生の变化

(北大触研)○佐藤俊夫・松井敏二・石塚和彦

15. ZnO-Cr₂O₃-CuO 触媒の構造とメタノール合成活性

(東工試) 内田瀨○荻野義定・大場昌明

16. NiO-シリカアルミナ触媒

の構造とエチレン重合活性

(東工試) 内田瀨○今井久雄

17. 固体ゲル触媒のプロンステット酸性和ルイス酸性の分別測定、ならびに両種酸性と触媒活性との関連について

(京大工)○新宮春男・幹 智行・岩崎正夫
佐々木諄太郎・岡崎達也

18. 表層イオン交換による不均一触媒体の新製法

(京大工)○門田憲章・石田精一・金川哲夫
吉田郷弘