



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	触媒展望:一工業触媒研究者の
Author(s)	内田, 瀧
Citation	觸媒, 16, 73-74
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30406
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P73-74.pdf



触媒展望——工業触媒研究者の

内 田 照*

(Hiroshi UCHIDA)

§1. 工業に用いる触媒

今日化学工業に使用される触媒は2つに大別される。その1つは固体触媒であり、他の1つは気、液体の反応物に混合し、これらと均一相をなして働く触媒である。後のものの内液相で用いられるものはオレフィンの水和、重合、酸、アルコールのエステル化反応などにおける酸触媒にはじまり、近年に至つて一層重要な役目を果たすようになった。たとえば炭化水素の液相空気酸化反応におけるコバルトその他の塩類、脱水反応における酢酸塩、一酸化炭素付加反応における金属カルボニル(オキソ合成(コバルト)、アクリル酸エステル合成(ニッケル)、メタノールから酢酸、エタノール等の合成(ニッケル、コバルト))、Ziegler法低級オレフィン重合ける可溶性重合触媒等。そして将来の化学工業においてこの種の触媒の役目はますます重要になるであろう。

ところで従来の接触反応理論—反応速度論、接触反応の機構論—はこの方面の発展に対してきわめて無力であつた。なるほどわが国においても酸、アルカリ触媒に関する牧島氏その他による業績があるが、それよりは新しく、しかし工業的に行われて20年に近いオキソ反応の機構はまだ明かでない。今日この研究に従事するものは経験的な反応速度式によつて結果を整理し、断片的な推論、たとえばヒドロカルボニルの水素イオン、*marginal stability*にあるカルボニルの活性等を考へて判断を行いうるだけである。この接触反応、触媒の分野における顕著な発展はなおこれを幸運な偶然に期待する外はないであろう。

固体触媒を用いる新しい接触反応、触媒の発見が化学工業の進歩に寄与した役割は一層大きい。この場合科学、技術の観点からそれほど重視されることでもあるまいが、この触媒が商品として製造、販売されていること、すなわち固体触媒製造工業なるものが成立

していると云う別の工業的意義が加わる。そしてこのことはわが国の化学工業の在り方に対してすくなく影響を興えるものである。触媒製造販売の例を外国に求めると、大化学工業会社である英、I.C.I.社は触媒製造の専門工場を設けて自社の各工場で使用する触媒を製造する(生産量1955年1000t)と共に、製品にAfrican oxide、Canadian oxide、Brown oxide、Peat oxide-catalystその他の商品名を付して世界各国に販売している。また米の建設会社、Girdler社から分離したC.C.I.社が販売する触媒には一層多くの種類が揃えられ、この外多くの会社による触媒の広告は工業化学に関する雑誌にしばしば見られるところである。われわれは工業に使用される固体触媒のほとんどすべてを、しかも何種かの外国製品を比較検討した上で外国から購入することができる。実際わが国はこの触媒国際市場におけるよい顧客である。購入量の正確な数字は分らないが、石油化学工業用(この工業が最も多くを輸入する)のみで年400万弗に達すると云われる。そして各国の触媒に関する技術者が相ついでわが国を訪れ、工業触媒について啓蒙しながらその販路開拓を図つている。

このように多額の触媒を輸入する理由の一つにはわが国では製造技術、装置を輸入することが多く、輸入反応炉の指定附属物として購入を要求されることがある。同程度の性能の触媒が国内で必ずしも得られない訳でもあるまいが、この場合著しく優れた性能のものでなければこれに変えることは難しい。一方国内触媒の性能が輸入品にまだ及ばない場合の多いことは確かであろう。ただしわが国にも幾種かの高性能触媒が触媒製造専門会社あるいは化学工業会社によつてすでに製造販売されている。また装置を輸入してもこれに自社製または国産触媒を充填して成果をあげているところがある。これは限られたところの高い技術を示しているが、わが国における工業触媒研究の水準をその

* 東京工業試験所 (Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo).

まま示すものではない。

§ 2. 工業固体触媒の研究

このように製造工業が成立するまでに発展した工業用固体触媒の研究は、今日広く行われている触媒の性能向上を卑近な目的とするから、新しい接触反応、新しい触媒の発見を目的とする、あるいは触媒に関する諸現象の理論的究明、その高度の数式的表現を図る研究の分野にくらべて、思索の独創性と深さが要求される程度ははるかに少いものであろう。であるからと云つてこれを軽視できるものではない。この分野における工業技術の一日の遅れはすでに接触反応の化学工業にきびしい制約を加えてくるからである。

ところで工業固体触媒の研究に従事するものはまずつぎの困難にであらう。すなわち工業触媒は一般にすでに幾年か工業に使用されてきたものであり、また複雑な組成の混合物であることなどのため、これに関する極めて多数の研究結果が発表されている場合が多い。それにもかかわらず、いやかえつてそのために触媒の相対的な性能さへもがしばしば判断できない。例を Fischer-Tropsch 合成鉄触媒に求めると、第2次大戦中独でコバルトの入手が困難になり、従来のコバルト触媒常圧法を鉄触媒による中圧合成法に変える必要に迫られたときのことである。この触媒は当時6社によつて研究製造され、それぞれ異なる製法、組成のものがあつたが、相互間の性能を比較できる資料を欠いていた。そのため定まつた型式、寸法の反応装置を並べ同一反応条件下で国が改めて試験を行なつてその性能を評価しなければならなかつた。この試験は Schwarzheide test と呼ばれる。すなわち工業触媒研究ではまず触媒性能が正しく判定されねばならない。誤つた性能試験は研究者自身の研究方向を誤ると共に、たまたま公表されるとかえつて有害なものになるおそれさへ生ずる。この意味でこの試験方法にはありふれた方法を採用して正確に行うべきであつて、これに関して独創性をあまり発揮するのはどうであらうか。また実際の反応条件下の性能を示さない、あるいはこれを容易に推測できないような性能試験結果を掲げた工業触媒研究も高く評価しにくい。このようにして求められた触媒性能には普遍的な表現が与えられねばならない。たとえばその活性は合理的に導かれ、同時に触媒毒を含まない原料を用いた種々の反応条件下における傾向を洩れなくあらわすことのできる反応速度式における速度定数の値によつて、その撰択性、安定

性はそれぞれがなるべく顕著にあらわれるようにして行つた活性試験結果から、そのときどきのこの定数の値の変化程度によつて与えられる。触媒性能がこのようにならわされると、2, 3の簡単な測定を加えたつぎに述べるような単純な考察によつて触媒性能の内容に立ち入ることができ、ひいては性能向上への示唆が得られることもある。

一般に既在の工場反応炉の触媒充填容積は定つたものであるので、活性の比較は一定容積の触媒について行われ、この測定値から直接算出される速度定数の値は単位容積の触媒に基づいたものである。ところが実際接触反応が行われるのは反応物が到達できる触媒表面（一般には BET 表面積）であつて、速度定数をこのような表面の単位面積当りに基づいてあらわす方が触媒物質に固有な活性を判断するに好都合である。そうすると単位容積に基づく速度定数は単位表面積に基づく速度定数、比表面積、触媒充填密度の積になる。後の2つは簡単に測定できるものであり、しかも触媒の実用的な活性をきめる重要な触媒構造の因子である。そしてこの速度定数から Arrhenius 式にしたがつて、反応のみかけの活性化熱と単位表面積に基づく反応の頻度因子とが得られる。この2つは接触反応の理論的研究の対象をなすものであつて、その内容は次第に明かにされ、その理論の体系は触媒性能の向上のみならず新しい接触反応、触媒の予測、発見の基礎となるべきものであらうが、今日これを直ちに期待するわけにゆかない。ここではこの2因子の変化の模様からさしあたり添加剤の促進作用の方向を知り、各性能（たとえば活性、耐毒性）間の調節を計る目安が得られ、一方この2つの因子は常に伴つて増減するものであることから、促進作用の限界を知つて、活性向上への無駄な努力を省くことができる。

以上述べたところは工業触媒研究の実験結果整理の一例である。正しい性能試験に基づいてたとえばこのようにして整理された結果は工業触媒研究者万人の知識として役立つであらう。

しかし工業触媒の研究が上述の実験結果の整理のみに終るものでもない。上記の諸因子中触媒構造に直接結びつかないものの説明もまた触媒自体の構造の内にも求められるべきである。触媒性能は触媒構造の属性に外ならぬからであり、そしてこれによつてはじめてこの研究本来の目的である触媒の製造ができるようになる。このようにして工業触媒の研究は固体の科学に助けを求め、この分野の成果に多くを依存すると共に

この研究を自ら行う必要をも生ずるであろう。同時に工業触媒の研究は広い研究の領域をもつことになり、協同研究の組織を必要とすることになる。

今日工業触媒に関する顕著な業績は主として協同研究者の群によつて挙げられている。たとえばデンマークに Haldor Topsoe 研究所がある。ここでは約 20 名の研究者があり、その 1/3 が固体の科学を、その 2/3 が工業固体触媒、主としてアンモニア合成工業用、を研究していると云う。そしてアンモニア合成触媒およびアンモニア合成、無水フタル酸製造反応炉等についての大部な研究結果を発表している。そのアンモニア合成触媒研究の成果はスウェーデンの一会社に移され、製品はすぐれた性能のために世界各国（わが国を含む）で用いられている。

今日わが国で化学工業に関する技術の多くを輸入せざるを得ない理由の一つに彼にくらべて著しく少ない試験研究費がしばしばあげられ、実際そうである。こ

のことは工業触媒の研究についても同様に云えることであろうが、上記研究所の例その他、たとえば米、Bureau of Mines の Fischer-Tropsch 合成触媒、オランダ、Staatsmijnen のアンモニア合成触媒の研究、に見られるよう外国における工業触媒の研究が必ずしもわが国と比較にならぬほど大きな研究組織をもつて行われているわけではない。したがって工業触媒研究に関してはこれのみにその責をおおすわけにはゆくまい。その原因は、わが国における工業触媒研究能力の低い水準に帰せられるべきであり、主として工業触媒研究者がおう責任である。そしてまたひいては触媒研究者全体の能力の問題にもなる。わが国の触媒研究に関しては純正化学の領域におけるすぐれた業績の多くが行われ、将来もまた行われることと思われるが、それにもかかわらずわが国が外国の触媒製造業者にとつて、依然として魅力ある市場であるとうこともおかしいものであろう。

触 媒 展 望

山 中 竜 雄*

(Tatsuo YAMANAKA)

I 緒 言

私が触媒の研究に入門した頃は、理論面において H. S. Taylor の“活性中心説”、A. A. Balandin の“多性子簇説”、G-M. Schwab “界線吸着説”等、工業方面では G. Patart のメタノール合成、Fischer-Tropsch 合成等の輝かしい研究成果が続出していたので P. Sabatier の“有機化学における接触反応論”と共に以上の諸研究論文を勉強することが入門第 1 課であつた。これらを勉強したいといつても読んだというに止ることはもちろんであつて、この頃から漸く触媒関係の報文が多くなり、表題だけを見ておく方が多くなつた。このような不勉強中に P. Sabatier 系の有機化学における触媒反応に関する研究を一とすじに今日まで続行してきたが、この間水素化触媒に関する研究に大半を過ごした。今日に至つて感ずる事は化学工業において触媒というものゝ若し無かつたとしたらばどうなつていゝらうかといふことである。触媒が無かつたなら

ば、吾人の生活用品もこれほどに変化しなかつたであろうほどに触媒が人類の福祉に貢献しているのに、どうして関心を持つ人が少なかつたのであろうか。それは触媒が蔭の存在すなわち蔭の力であるためであらうと思われ、有能な若い人で有機化学における触媒反応なる道に入門する者が少ないことでこれが証明される。このような状態であることが本邦の化学工業をして外国技術導入によつて発展させたようなことになつた一原因とされよう。この状態が続くならば、外国技術導入なしには本邦の化学工業を発展させることができなくなるかも知れないことを深く憂いていた。この時に當つて触媒懇談会が発足するはこびに至り、触媒をして本邦の化学工業の強固な支柱たらしめるために有能な若い人が沢山この道に入門して技術導入を漸減する道が開かれるであらうと考え、ここに本会発足を祝福する次第である。

さて、この度機関誌“触媒”の刊行に当り、編輯幹事から触媒展望欄に何か書けとの仰せがあり、これに

* 理化学研究所 [Rikagaku-kenkyusho (The Institute of Physical and Chemical Research), Tokyo].