HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	触媒展望
Author(s)	山中, 竜雄
Citation	觸媒, 16, 75-77
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30423
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P75-77.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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，無水フター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エ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。したがつて工業触媒研究に関してはこれのみにその責をおわ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ろう。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云うこともおかしなものであろう。

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“界綜吸着説”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が若し無かつたとしたならばどうなつているだろうかということである。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ろうと思われ，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。この時に当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ろうと考え，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].

は面食らつたとしてもお断りすることもならず，触媒反応による合成品の進歩と固体触媒の今昔とについて顧みてその少数例を記して責任を果すことにした。

II メタノール

メタノールの精製に苦労したことがあるといつても今日ではピントはずれの話になつてしまつたほど高純度品が得易くなつたが，私が研究室に入つて初めて接したメタノールはヨードホルム反応を呈した。これは木材乾溜で製造されていたからであつてメルク製以外はほとんどがヨードホルムを反応を呈するので精製して使うのが常識化していた。昭和の初期頃から合成メタノールが市販されるに及んで炭化水素類，アミン類，メルカプタン等と不純物の種類が一変してしまつた。これらの不純物は除去され易いので市販品の純度が次第に上昇してきたので，特別の場合の外精製する必要がなくなつた。これはG. Patartおよびこの関連研究をなした多くの研究者によつて発展したものであつて，COやC_2H_2を原料とする合成化学の進歩が貢献しているところは計り知れない。これら合成化学のほとんどが触媒反応によつてなされていることを思えば触媒化学の重要性が感ぜられる。

III 還元ニツケル

酸化ニツケルを水素で還元して調製した還元ニツケルの触媒作用を詳細に研究したSabatierはその作用を評して“騾馬のでとくでこれを御することはできない”となした。これは空気中で極めて不安定な上に反応の進行が猪突猛進的で選択性に乏しいことによるのであろう。されば反応の抑制には低温度で反応させるか，水蒸気その他の気体による希釈による外なく，触媒作用そのものを抑制したのは後のこに属する。触媒の組成を単一物でなく2種以上となして触媒活性を増進または抑制を行うことは今日では常識化しているが，その調製工程が複雑であつて，この複雑な工程を経ないでは優秀な性能ある触媒は得難い。かくのごとくにして化学工業上に有用な触媒が発見されても，その実用的価値が高いほどその内容は容易に窺うことはできないが，性能の秀れた触媒が市販されるようになつたので，従来のごとくに触媒の調製に苦労することはなくなりつつある。本邦では市販触媒中，最も広く利用されているのはニツケル，銅系の水素化触媒で，使用上の便利を考えて種々の用途に適するようになつている。すなわち未還元物，還元後有機物に浸漬，還元後低分圧酸素で軽く酸化，還元後非酸化性ガスを吸着したものが粉状または成形してあるから用途に従つたものを任意に購入し得るようになり，その性能にもそれぞれ特性を備えているから便利である。

触媒反応の研究には触媒を調製するという仕事があるが，一定の性能ある触媒が多量に得易くなつたので学術研究上益するところが多い。例えば，還元ニツケルで液相水素化反応を行う場合には，水蒸気中でアンプル中に封じてある触媒を沢山つくつておき，これを液体中に入れてアンプルを開いたものだが，今日では所要量の触媒を被反応物質中に投入すればよく，この操作はすべて空気中で行い得るほか，触媒を前処理しないでも室温またはそれ以下からでも水蒸気中で反応が進発する。かくのごとくに空気中で短時間中に活性を失うことなく，しかも室温またはそれ以下でも反応を開始する触媒ができたので，還元ニツケルを実験室で調製しなければならなかつたのは昔物語となつてしまつた。また触媒作用に選択性付与ということも相当進歩し，有機合成化学工業上において水素化触媒が脱水素用ともなるので他種触媒ではみられないほど広範に利用されて重要な役割を演じている。

IV ラネーニツケル

還元ニツケルに続いてギ酸ニツケルを加熱分解した還元ニツケルが現われ，1925年にはニツケルとアルミニウムとの合金をカ性ソーダ溶液で処理するところの全く変つた型の触媒たるラネーニツケルが登場した。この触媒は高活性で液相の低温反応に好適で，白金やパラジウムのように高価でないからその用途も広い。これが発表された当時，この合金を入手するのに金属関係の研究家のところへ相談に行つたが，ニツケル40～50%の均等によく混融した合金となし難かつたのと，展開法が充分検討されていなかつたことなどで思わしい結果も得られずに終つた。このような状態は各方面でも同様であつたのであろうということが窺われ，これはH. Adkinsの展開に関する研究が若しなかつたならば，長く忘れられた触媒であつれかも知れないことから了解される。かかるうちにも少量の合金は得られたが，後に1kgほど調製する必要上鋳物工場に依頼した。熔融後急冷すると活性のよいものとなるとされていたので，熔融している間に水中に投入したからたまらない。一度爆発的現象を起してしまつた以上，引き受けてくれなくなつた。その後H. Adkinsの展開に関する研究が発表され，銅-クロム触媒と共に再

びラネ-触媒を取り扱い始めた。

第2次大戦の終了後漁村でも硬化油の製造が始まり，各地にこの事業が広まつた。しかしながら触媒に対する智識不足，劣悪な合金がでまわつたこと，原料油の精製が不充分等の悪条件が重つて大損害を受たところもあつた。この頃の合金はひどいものであつて，硫化水素臭あるものもあり，ニツケル-アルミニウム合金であるに過ぎないものもあつたりして，同一製造所の製品でも活性に甚しい高低があり，実用触媒となすことは不可能であつた。かかる事情から新しい有機化学工業の発達に支障を来たすので，各方面で自家用の合金製造所研究が始まり，これに成功したところとそうでないところがあつた。

こうしている間に数年前から本邦で量産が行われるようになつて，今日ではニツケル-アルミニウム合金が月産4～5 tonに達し，コバルト，鉄，銅のアルミニウム合金も市販されるに至つた。こうなると合金の調製での苦労談は笑いものに過ぎなくなつたほか，展開しないでも使える安定化ラネーニツケルが出現した。思えば34年前に発明されたラネーニツケルが学術上，有機合成化学工業に大なる貢献をなし，実用上の用途は益々拡大されている。

触媒を使用する側からの要望事項中に何等の手数をかけることなく手軽に反応に供し得る触媒という事項がある。従つて，この要望に答えられないような触媒は余程の特徴がない限り実用触媒となり難く，次に高活性で耐久性と耐毒性とがあることが必要である。ラネーニツケルは耐久性・耐毒性という点だけは他のニツケル触媒に劣る場合があるが，気相液相の両反応共に他の2条件を満たし得るものといえよう。またこのことがこの触媒の用途を拡大しつつある要件たることも見のがすことができないし，これに拍車をかけているのは新しい有機合成化学工業の続出であり，これらによる新しい化学工業製品の需要増も軽視できない。

V モリブデン系触媒

近代化学工業のほとんどが触媒を利用しているといつても過言でなく，これは石油化学工業等がこれをよく証明している。触媒反応を円滑に遂行するには反応物質中にある被毒物質（As, S, N 等の化合物）を除く必要があり，その方法に関する研究として薬品によるものと触媒によるものとが枚挙に遑ない位みられる。触媒法では金属，酸化物，硫化物等各種あつて，近時モリブデン系触媒の使用量が急増して C. M. A. 触媒（Co-MoO_3-Al_2O_3）が良好な結果を与えている。これは2～5%の Co または Ni と5～13%の MoO_3 とを Al_2O_3 に附着させたもので，炭化水素類の脱硫用として市販されるに至つた。元来モリブデン系触媒は酸化モリブデン-アルミナ触媒として石油改質用であつたが，近時その使用量が減少し，再びこれがポリエチレン用として登場し，このほか硫化モリブデンが選択水素化用として賞用される。このような用途は漸増しているものの前に述べた脱硫用としての用途の増し方が甚しいので，その需要量は5カ年間に5倍も増し，1960年の年間使用量は1,400,000 lbsに達するであろうといわれているほどであつて，水素化用触媒の一部は耐久性あるモリブデン系触媒におきかえられる可能性がある。現在化学工業において強力で安定な脱硫触媒，または耐硫黄性ある高活性触媒を発明することが勝利を得る道とされているほどであつて，この声は石油工業，コールタール工業において特に強い。これは低品位の原料を以つて今日の生産が行われていることを示し，今後は益々低品位の原料を使用しなければならないことからこの声が出ているそのといえよう。

VI むすび

かくて主なる固体触媒，例えばニツケル，銅，亜鉛，鉄系の水素化触媒，アルミナ，シリカ-アルミナ，バナジウム，モリブデン系等の酸化物または硫化物系触媒の優秀な性能を備えたものが市販されるに至り，触媒の調製に苦労するようなことは次第に少くなるであろうから，これが学術上，工業上両者に貢献するところは大きいと考えられる。しかしながら，これら触媒は無機物であつて，近時有機金属化合物，例えばトリフェニルホスフイン-ニツケルカルボニル，トリエチルアルミニウム等の錯化合物触媒が輝しい成果を挙げていることに注目しなければならない。これらは酵素に近い作用ある触媒の合成が，やがて可能になるでろうことを示し，今後は合成酵素によつて新しい有用物質が合成されるかも知れない。その頃には今日の触媒は，吾々が電動機を使つているのと同様に，各種の用途に適合したものを自由に選択して購入し得るようになるであろう。