

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 人類を救った人達と触媒作用

田丸謙二

窒素と水素とからアンモニアを作る反応は前世紀の初めの頃は超一流の化学者が取り組んでも成功できない超難度の反応であった。それを **Haber** が乗り越えて、人類の将来に関する大きな問題を解決したわけである。それが何故当時それ程困難であったのか、彼が何をしてそんなに有名になったのか、その頃としてどれほど卓越した研究であったのかという歴史的な話は、その時代の人類の知的レベルを認識する本当の知識なしには正しく理解することは難しい。殊に百年以上前の前世紀初めの頃の化学反応の物理化学的理解や触媒作用の知識のレベルの理解なしに「卓越した研究」がどのようにして誕生したかを分かり易く説明しようとしても、容易なことではない。

### 飢餓の訪れと窒素固定

今から二百年以上に既に **Malthus** は、「人類の人口は等比級数的に増えて行くが食糧は等差級数的に増えるだけであるから人類の将来にはいずれ食料が不足する飢餓が訪れる運命にある」と述べている。事実、前世紀の初めには世界の人口は 16 億くらいであったのに、その世紀末にはその 4 倍を越える増え方であった。世界の人口は遠からず二百億を越えるということが言われている。しかも、人口が増えるだけでなく、わが国での高齢化問題や、また中国でも一人っ子政策の結果として高齢化が進んでいるので、これから如何になるのかは食糧問題とも関連して、地球規模での大問題である。1840 年に **Liebig** は食糧の増産には肥料、その中でも窒素肥料が不可欠であることを指摘している。窒素を含む肥料は自然

界にあるだけでは当然不足する。主な窒素資源には雨の少ない南米のチリー地域で掘り出される「チリー硝石(主に硝酸ナトリウム)」がある。しかしこれは水にも溶解易く限られた量でしかないので、遠からず枯渇することは時間の問題として目に見えている。要するに『fixation of atmospheric nitrogen is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists』というわけであった。この **great discoveries** が人類数十億の生命に直接係わっていたのである。

勿論当時でも空気中の窒素を固定する方法が全くなかったわけではない。前世紀の初めの頃には **Frank** と **Caro** による炭化カルシウムを窒素中で反応させて直接肥料に用いる方法があった。 $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$  (2300K):  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$  (1500K):  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 + \text{CaCO}_3$ 。つまり、加熱してシアナミド化合物を作りそれを直接肥料として用いるのである。勿論大変な手間をかけてのことである。一方では「**Birkeland-Eyde** の方法」という空気中で放電して窒素の酸化物を作る方法がある。この方法は **Haber** も一時真面目に取り組んでいたし、ドイツの **BASF** (**Badische Anilin und Soda Fabrik**) 会社も研究をしていたが、電力の消費に比べて窒素の酸化物の生成量が如何にも少なく、高価な窒素源になってしまうのである。

### 窒素と水素とから直接アンモニアを作る試み

言うまでもなく、窒素と水素とから直接アンモニアを作ろうという試みは多くの研

究者によってなされていた。アンモニアが出来ればそれを酸化して硝酸にすることは既に知られていたからである。しかし水素はともかくとして窒素が如何にも反応性に乏しい。それでは反応速度を上げれば、ということで高温にすると、アンモニアはでき難くなる。水素化の優れた触媒として白金やニッケルを使ってもアンモニア生成には向いていなかった。また英国の W. Ramsay (1904 年に空気中の希ガス類諸元素の発見と周期律におけるその位置の発見でノーベル化学賞を受賞) も鉄触媒を用いてアンモニアを分解させたところ、常に微量のアンモニアが分解せずに残ったというので、逆反応の窒素と水素の混合気体を流したがアンモニアは見つからなかったという。Le Chatelier は窒素と水素とからアンモニアを作るには高压がよいというので試みたが爆発事故を起こして止めている。このようにノーベル賞級の有名人は言うまでもなく、沢山の研究者が窒素と水素とからアンモニアを作ることに力を尽くしていたのであるが、これらの努力を乗り越えて Haber がノーベル賞を受ける成功を収めたのは 1909 年の 7 月であった。

Haber はその化学的活動を有機化学者として始めている。彼は Berlin では A.W. Hofman の下で、Heidelberg に行つて Bunsen の下で、Charlottenburg 高等工業で Liebermann のもとで学び、Berlin で有機化学で博士号を得ている。その後 Jena で Ludwig Knorr の下で diacetonsuccinic ester に関して比較的古い人たちの興味に従った仕事を連名で出している。しかしながら化学構造を明らかにしたり、合成反応を学ぶという当時の大半の有機化学の分野では、彼の化学的 imagination を満足させることはできなかった。彼の主な興味は何時も自然界の複雑さと神秘性の中にあつた。彼の意見によると有機化学者たちのやり方は彼が真に望む神秘的な物質の問題に充分深く切り込めないというものであつた。つまり彼にとってあまりにも特殊であつたのである。それよりも当時の化学の分野では van't Hoff や Arrhenius や Nernst たちが開発した化学的問題を解明する新しい物理化学的方法

が、極めて素晴らしく、実りがあり、画期的なものであつたのである。

1894年に Haber は Karlsruhe の化学工学の教授の Hans Bunte から助手の席を提供されている。その地位は彼に自由に責任を持って研究が出来る分野であるというので彼はその地位についているが、彼はある時言っていたことは義務が全くない地位には魅力がなく、彼自身が有用であり仲間ともよく協力しながらやって行くのが望ましいというのである。Karlsruhe では彼が最も興味を持ちだした物理化学の分野はまだそれほど存在しなかつたので彼なりに独力で学び身に付けて行つた。

彼が助手の地位について以来 2 年にして Experimental studies of the decomposition and combustion of hydrocarbon という題で Habilitation essay (教授資格認定) を書き上げ Privatdozent (私講師) の資格を得ている。この問題は現在においては当然重要な問題として認識されている分野であるが、当時ではそのような認識は乏しく、この論文は Haber がこの分野を重要な分野として初めて指摘し、まとめたものであつたのである。Haber は電気化学に関する興味から気体の 2 つの問題に移つて行つた。一つは炎の中での気体の燃焼の仕方の解明であり、もう一つは空気中の窒素の固定である。Haber はブンゼン炎の中での化学反応の機構の解明を進め、如何にして気体燃料が燃えて行くかに関する基礎的な研究をしている。彼は炎の中の気体分析を通して内部では水性ガス反応が熱力学的に平衡に達していることを証明し、その温度もはっきりとさせている。炎の外部でも水性ガスが燃焼していて、その温度も直接的に解明している。

Haber は 1903 年から 1904 年にかけて窒素と水素からアンモニアを作る反応について Oordt とその平衡定数を調べている。それまでは窒素と水素側からアンモニアが出来ないかという試みもつばら一般的であつたが、Haber の目論みは歴史的にもこの反応の平衡定数に向けての初めての挑戦であり、そのためにアンモニアの合成と分解の両方からの速度を調べている。このように、この反応の平衡の位置を一方向的に合成側から調べる試みというだけでなくアンモ

ニアの合成と分解の両方から平衡の位置を調べるやり方は Haber の高い見識に基づいた独創的で重要な点でもある。Haber たちは勿論高压の方がアンモニアができる量も大きいことは知っていたが、合成と分解の両方からの反応を調べるには常圧の方がやり易いし、アンモニアの量が少なくても充分分析が可能であることを知っていたから常圧で行ったのである。摂氏 1020 度で鉄触媒を用いて行った結果はアンモニアの平衡生成量は 1 万分の 1 程度で、その後 Le Rossignol との正確な実験でもその値がほぼ正しいものとされた。

### Haber と Nernst

しかし一方で W.H.Nernst (1920 年に熱化学の業績でノーベル化学賞を受賞) は、彼の「熱定理」の研究から多くの化学反応の平衡定数が理論と実験とが比較的によく一致することを明らかにしていた。しかし、このアンモニア合成の平衡定数を合成側のみから求めてみると、Haber の常圧でした報告値よりも一段と小さいので高压装置を用いて窒素と水素とからアンモニアの生成量を実測してみたのである。助手の F.Jost がオートクレイブを用いて高压 (30~75 気圧) で 1000K~1300K の温度範囲で実験をしたところむしろ彼の理論値と比較的によく合うが、Haber が常圧でした報告値よりも一段と小さいので、1907 年のブンゼン学会で Haber の求めた平衡は常圧で行ったのでアンモニアの生成量があまりにも少なく不正確なのだと言った。Nernst は結論として窒素と水素とからアンモニアを工業的に作ろうとするなどと言うことは到底不可能なことであるとして聴衆も納得したという (Nernst は彼なりに産業界の人達の意見も問い合わせてその結論を得ていた)。然し、彼らの実験はアンモニアの合成側からだけの実験であって本当の平衡の位置を調べたことにもならなかったし実験的にも幾つかの疑問点も残されていた。Haber は Karlsruhe に戻って 30 気圧の高压実験に取り掛かり、彼らとその前にアンモニアの合成と分解反応から常圧で求めて報告した実験結果が間違いでないことも確かめている。しかし、窒素と水素とからアンモニアを作る反応はそれまで幾人もの人がやってもう

まく行っていないし、当時 1000K より低い温度で働く触媒がない限り余りに望みがなさそうであった。そこでどうにか出来ないかというので、Haber の研究室ではいろいろな触媒探しに励み、幸いに Berlin の Auer 社から各種の化合物を得て、試してみた。その結果、オスミウムが摂氏 550 度辺でも働く優れた触媒になることが見出された。Karlsruhe での工作室も優れ、鋼鉄のオートクレイブで 200 気圧にまで上げることもできたので、窒素と水素の化学量論的組成の混合気体を循環させてその途中でアンモニアを集める工夫に到達したのである。この循環方式は一方向的に反応気体を流すよりも、触媒毒を避けるためにも好適で格段に優れていた。1908 年になってこの新しい実験装置でのアンモニアの合成実験が始められた。これも Haber の執拗なチャレンジングな精神のお蔭であると同時にその頃のドイツの産学協同の実績が実験装置製作の上でも大きく役立っていたのである。

### Haber 法の開発

Haber は BASF と話し合っ 1909 年 7 月 2 日に Bosch と Mittasch の若い二人の技術者が Karlsruhe の Haber の研究室にやってきた。触媒はオスミウム 98 グラム、820K、約 180 気圧で実験が行われた。実験装置の故障で最初は手間取り Bosch は所用で中座したが、実験は見事に成功し、Mittasch も大変に感激したという。これがいわゆる「ハーバー法」の黎明である。世に言う「空気からパンを作った」画期的な発見であり、1918 年にノーベル化学賞を受けている。

この窒素と水素とアンモニアの間の平衡値についてはハーバーがノーベル賞を受けた理由の中に非常に高く評価をされており、次の文章が公になっている。「Since the position of the equilibrium of the reaction depends, among other things, upon the heat of formation of ammonia and its specific heat, Haber in a series of seven articles in the "Zeitschrift für Elektrochemie" of 1914 ~ 1915, has extensively described experiments carried out to confirm these figures with the greatest possible accuracy. これが

Dr. A.G. Ekstrand (Royal Swedish Academy of Sciences の会長)による 1918 年ノーベル化学賞受賞の Award Ceremony Speech より抜粋されている。

[① F.Haber, S. Tamaru, Ch. Ponnaz, Z. Elektrochemie 21 (1915), 89;

② F. Haber, S.Tamaru 同誌 21 (1915), 191;

③ F. Haber, S. Tamaru, L. W. Oeholm, 同誌 21(1915), 206;

④ F. Haber, S. Tamaru, 同誌 21 (1915), 228]

ハーバーの七つの論文の中の四つに田丸節郎の名前がある。Auer が書いた書籍にも Nernst が「Haber の成功は田丸の貢献があったからだろう」と言っていたという記述もある。田丸節郎は 1908 年 2 月から Haber の研究室でアンモニアの合成の化学に携わり、「死ぬほど働いて」その合成反応を進めていたが、Haber がその後 Berlin に移って新しい研究所(現在の Fritz Haber Institut) の所長になった時も、招かれて一緒に移り、第一次世界大戦で日独が敵対するまで合計 6 年の間 Haber の協力者として働いていた。(この新研究所の建設の経験に基づいて田丸は後に日本に帰国して理研の新設に貢献している)

Haber の成功が誰のお蔭かはともかくとして、アンモニアの合成については Haber とは紙一重で結構その近くに幾人かがいたことは否定するまでもない。高压で平衡を初めて測定しようとした Nernst もその一人である。Ostwald は早くから窒素と水素とからアンモニアを作るには高压で出来るだけ低温で行くよう優れた触媒を用いればいいのだと初めから提唱していたと述べてもいる。確かにこの反応は副反応もなく、原理的に結果としては物理化学的発想を先取りして Haber がやり遂げたという意味で彼の才覚は高く評価しなければいけないことは明らかであるし結果としては彼の名前だけが歴史に残ったことになっている。彼が若いころから独自に学んでそれぞれの分野での新しい見地を基に幾冊かの時代を先取りした書物を書いているが、それだけ全体的に大きな時代の流れを先取りする彼の

独創的な深い考え方が、平衡の位置を初めて決めるという基本的な考え方、合成、分解の両方から決めるやり方など Haber の深い基本的な直観力をもつ発想が大変にその時代を超えた画期的かつ独創的のものになったのである。何事も先人のしたことのない深い発想をもって creative な仕事をするのにはそれだけの深い洞察力を持って考えなければいけないのである。パストゥールも言っているように「深い考えをする人に運命が恵まれる」ということでないだろうか。

田丸節郎の大変に強い願望は当時の欧米と日本の学術レベルの大きな格差をできるだけ少なくすることであった。1924 年にハーバーが日本を訪れ、大変な歓待を受けたが、「国を起し栄えさせるためには科学、技術を興隆させることである」という講演を各地でして回った。これはハーバーがドイツで実際に実践して来た努力を紹介したことであったが、この一連の講演をきっかけとして田丸はそれらを日本語に翻訳し、その本意を日本に広く普及適用し、ベルリン工科大学をモデルに「東京工業大学」を作り、昭和一桁の財政的に苦しい時代に日本学術振興会を設立するのに貢献をした。日本がアジア諸国に先んじて学術振興をもたらしたのもハーバーの訪日をきっかけによるものであった。

### アンモニア合成の工業化

Haber が窒素と水素とからアンモニアを作ることに成功をしても、それを如何に工業化して多量のアンモニアを合成しようとするかは BASF の中でも疑問視する連中が少なくなかったが、Bosch は率先してその問題に取り組み多くの工業的困難を克服して工業化に貢献して行った。Haber 法の工業化については、Haber 法によるアンモニア合成反応として BASF の手に移ったのであるが、それを実際に工業化するまでは大変な努力を必要とした。BASF は過去においてインディゴなどで大きな成功を収めて世界でもトップの企業であったが、このアンモニア合成を実際に工業化することは最初強く懐疑的な人が少なかった。いろいろな問題がそれまで考えたこともなかったことだったからである。その点ではそれを乗り越えた Bosch の功績が大きく作

用している。彼は大変に優れた技術者で数多くの困難を乗り越えて化学産業に初めて画期的な改革をもたらし、その功によって「高压化学的方法の発明と開発」という題で1931年にノーベル化学賞を受けている。アンモニア合成に開発された技術が例えばメチルアルコールの合成など高压化学的方法などにそれだけの大きな影響をあとあとまでに残したのである。ここに高压化学的方法というのは当時は高压装置としては空気の液化などに用いる常温で200気圧までのものでしかなかった。反応塔を作ることだけでも反応温度まで上げながら高压下で反応を進めることが出来ないと、折角の「ハーバー法」も工業的に実現しないからである。

Boschは1910年の初めに直径70mm、厚さ30mm、長さ1メートルの鋼鉄を用い、スウェーデン産の磁鉄鉱を触媒として外側からニッケル線で加熱して100気圧、870Kで運転したところ80時間で爆発をしてしまった。これでは工業的に用いることが出来ない。このことは初めは鉄とアンモニアが反応して鉄の窒化物が出来たためではないかと疑われたのだが、よく調べて見ると、鋼鉄の中の炭素が反応気体の水素と反応して脱炭素反応が進み、さらには鉄の中に水素が溶解して硬くてもろい合金に変化した結果であることが分かったのである。仕方なく鋼鉄以外のものを探しても、また加熱の仕方を内部式にしてもうまく行かない。反応装置の内側に銀の薄幕を張っても熱膨張係数の違いなどでうまく行かない。Boschは結局反応塔の内側には炭素の含量の少ない軟鉄を用い、内側でもろい水素化物が出来てもその外側からしっかりと鋼鉄で抑える工夫をしたし、のちにはさらに外側で抑え込む鋼鉄に強度の影響の少ない範囲で小さい穴をあけて少しの水素が軟鉄を通過して拡散して来ても鋼鉄は常圧で水素に接するので害を受けないで済むようにしたのである。反応塔だけでなく、高压化で洩りのない循環ポンプを工夫したり、反応気体の調整など反応過程に伴う多くの問題を解決して行ったのである。このようにしてこれらの技術は化学産業において画期的な改革となって発展しただけにノーベル賞に値したのである。その意味で工業化

の成功の重要性も含めて「ハーバー法」は「ハーバー・ボッシュの方法」と呼ばれるようになっているのである。

いわゆる「ハーバー・ボッシュの方法」の影に重要な役割を果たしたのはAlvin Mittaschによる触媒の研究である。窒素と水素とからアンモニアを作る反応においては、反応性に乏しい窒素を反応させるだけに触媒の開発的研究は極めて重要である。BASFの中でそれを担当したのがMittaschである。その頃までは触媒作用についての一般的な知識は大変に乏しかった。暗中模索的に試みていただけであった。

Mittaschは一説によると20組もの触媒反応装置を用い、1919年までに4000組の触媒の組み合わせで1万回に及ぶ実験をしたという。これらの研究を通して触媒作用とは如何なる現象であるかという基本的な問題が解明されて行った。たとえばスウェーデン産の磁鉄鉱が比較的優れた触媒であっても、純鉄では余りよくない、微量のいわゆる「助触媒」が加わることによってその活性が格段によくなったり、また逆にごく微量のいわゆる「被毒現象」があったり、熱その他による活性の影響など触媒に関する各種の新しい現象が解明されて行ったのである。結果的には鉄に少量のアルミナと酸化カリウムを添加した触媒が長く使われている。

### その後のアンモニア合成工業

BASF社によるハーバー法の工業化は人類の飢餓の問題を解決しただけではなく、科学技術の面からも高压化学工業という新しい可能性をもたらした。アンモニア合成技術を基盤としてBASF社では、尿素・メタノール・石炭液化・ガソリン合成という重要な化学工業を次々と成功させた。この輝かしい進展に刺激されて、欧米各国でもアンモニア合成技術が検討され、イタリアのガザレー法、フランスのクロード法、アメリカのNEC法などが誕生した。日本でのアンモニア合成工業は主に第一次世界大戦中および大戦後に、民間企業の努力による外国技術の導入と国内企業における自社研究という形で開始され、1930年代には世界各国からの各種導入技術によるアンモニア合成工場は国内で16社に及んだ。一方、

農業国であった当時の日本にとっては国家的にも窒素肥料の安定供給は重要問題であり、1918年、東京工業試験所内に臨時窒素研究所がおかれ、アンモニア合成の国産技術を目指した研究が開始された。数年後には触媒に特徴をもつ東工試法が完成したが、その後10年近い努力の末、東洋一の硫安生産規模を誇るアンモニア工場が1931年から稼働することになった。

しかし、国内外を問わず世界中に広まったこれらのアンモニア合成法はいずれもハーバー・ボッシュ (HB) 法の流れの上であり、原料である水素の製造方法や触媒の調製方法が変わり、アンモニア合成の温度・圧力などの反応条件が変化しても、大筋ではこの線に沿って、これまで百年近くもの長い間アンモニアが合成されてきた。現在では、年に1億5千万トンものアンモニアが全世界で生産されており、人類の消費する全エネルギーの1%以上がこのプロセスに使われているといわれている。一方1992年、カナダのオセロットで Ru 金属を触媒として用いたアンモニア合成の工業化が開始された。この触媒はハーバー・ボッシュ法のバルク Fe 触媒とは異なり、MgO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に高分散担持され、アルカリ金属イオンや希土類元素が促進剤として添加されたものである。反応活性は Fe 触媒より1桁高く、活性劣化も見られない。最近、FIRST プログラム「新超電導体および関連機能の探索と産業用超電導線材への応用」

(中心研究者：細野秀雄、支援機関：東京工業大学)により、ルテニウムを担持した 12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エレクトライド (以下 C12A7:e) が、これまでのアンモニア合成触媒の場合よりも、かなり優れた特性を示すことが論文発表された。もし、この合成プロセスの大幅な省エネルギー化が達成されれば、社会にもたらす恩恵は多大である。この発見により、百年もの長きにわたり不落を誇っていた HB 法に代る大幅な省エネルギー化を達成できる新触媒プロセスの実現が期待される。

### あとがき

Haber の成功は優れた触媒の発見に負うところが多いし、その後の工業化学の発展も工業的触媒の開発に関する Mittasch

らの大変な努力のたまものである。しかしその当時は何故触媒作用が生まれるのか全く不明のまま、優れた触媒を探すには「やってみる」しかなく、全くの[暗中模索]の時代であった。その後 Langmuir や Taylor の貢献や表面構造を調べる手法も出てきた。1930 年前後には触媒の表面における化学吸着が広く研究がなされ始め、反応の速度式も調べ始められて来て、例えば Langmuir-Hinshelwood の機構など触媒表面での反応の進み方が議論されて来た。アンモニア合成触媒でも反応速度式を基に、窒素の吸着、脱離が律速段階として Temkin と Pyzhev の反応機構が提出されている。然し、その頃の触媒自身は常に black-box の中に閉じ込められたままで、その black-box の入り口と出口での情報を基にして black-box の中でどのようなことが起こっているかについて外側から推論しているだけであった。1960 年前後になってその様子は基本的に大きく変化をした。まず田丸謙二が初めて触媒反応が進行している最中の触媒表面の吸着状態を測定した。Black-box の中を反応中に初めて覗いて調べてみたのである。例えばタングステンによるアンモニアの分解反応は反応速度がアンモニアの分圧にあまり関係しない「ゼロ次反応」であったので、「反応中はアンモニアが触媒表面に飽和吸着をしている」と教科書にも書いてあったが、実際に直接反応中の吸着を測ってみると、水素はいかなる形でも吸着されていないで、反応はタングステン表面層での窒化物層の生成と分解の動的バランスで進んでいることが明らかになった。触媒の教科書の書き換えが始まる時代になったのである。更に大事なことは触媒表面に吸着している吸着種を種々な実験方法で直接調べることが出来るようになったことである。赤外分光法やさらには電子分光法、EXAFS などなどである。ただ、触媒表面に吸着しているものが分かっても、触媒反応がどのように進むのかは分からない。触媒表面に吸着しているからといってそれが反応に関与してその中間体であるとは限らないからである。大変に画期的進歩は触媒反応が進んでいる最中に触媒表面に何がどんな形で吸着しているのかについて直接調べるだけでなく、反応中に吸着し

ているものそれぞれが反応が進んでいる最中に如何なる動的挙動をしているかを直接に調べることである。1960年のパリーでの国際触媒学会で Sir Hugh Taylor がこの反応中での触媒表面の挙動を直接調べる田丸が初めて開発した「in-situ dynamic characterization の方法」について述べている。例えば「isotope jump method」と言っ、反応が進んでいる条件下で反応物の一つに同位元素を含ませて印をつけ、それが反応を進めつつある触媒の表面でどのようにダイナミックに移り変わって行き、そして最後に反応生成物に現われて行くかを反応の現場で調べることである。このようにして触媒反応の機構の調べ方の基本が開発され、この分野は初めて本当の「科学」になったのである。この新しい測定方法に

より、やることなすこと全て新しい発見であり、その後もこの新しい開発の線に沿って何百もの研究報告がなされている。さらには触媒としていわゆる「素性の分かった表面」(例えば金属単結晶の分った結晶面や、それに step を加えたりしたものなど)が調べられるようになり、STMなどの優れた手法も出てきた。このように触媒反応という暗中模索の現象が1960年を境にして、触媒化学が表面科学と結びついて本当の「科学」になって来たのである。それらをきっかけとして、代表して2007年には Haber Institut の所長だった G. Ertl 教授がノーベル化学賞を受賞したのである。