

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

触媒化学の歩みをめぐる散歩道 (7/9)

岡本康昭

Fritz Haber (1868-1934, ドイツ, 図 141)は、プロイセンのブレスラウ (現 ポーランド, ブロツワフ)で、生を受けた。1862年にプロイセンの O.E.L. Bismarck (1815-98, ドイツ)が、ドイツ統一を前面に掲げて、「鉄血宰相」となった。1866年, オーストリアを破って、主導権を取り, 1871年にはフランスに勝利し, プロイセンを中心とするドイツ統一を成し遂げる直前であった。Haberは, 1886年, ベルリン大学に入学し, Hofmann や Helmholtz (図 41) の講義を受け, 翌年, ハイデルベルク大学に移った。そこで, Bunsen から、「化学者は, 物理を学ばなければならぬ」と教えられ, 後の研究に大きな影響を受けたということである。軍務などを経験した後, ベルリンのシャルロテンブルク大学に編入した。1891年, K. Liebermann の下で有機化学の研究を行い, 博士の学位を取得した。ライプツヒ大学の Ostwald (図 96) の研究室で働くことを希望したが, 受け入れられなかった。一時, 家業に従事するなど, 転々と職を変えながら過ごしていたが, 1894年, やっとカールスルーエ工科大学の燃料化学教室の Hans Bunte 教授の下で無給助手として採用された^{1,2}。その間, プロテスタント教会で洗礼を受け, キリスト教に改宗し, 「転向ユダヤ人」となっていた^{2,4}。

Haber は, 1896年に, 炭化水素の分解と燃焼に関する, 高い評価を得た論文を発表し, 私講師として迎え入れられた。その後, 物理化学に強い興味を持ち始め, 1898年には, 「理論に基づいた電気化学技術概論」を発売した。理論と技術を結び付けた観点に Ostwald を含む物理化学者から一目を置かれた。これが助教授に昇進した主な理由と言われている。Haber は, さらに電気化学に没頭し, ドイツの電気化学会で卓越した研究者と認められるようになった。1902年, アメリカへの視察旅行に出かけたのには, このような背景があった。1905年には, 「実用気相反応の熱力学」を著し, 物理化学に大きな影響を与えた^{1,2}。

そのような中, 1903年, ウィーンから持ち込まれた相談が, Haber の研究に大きな影響を与えた。彼らは, カルシウム, リチウム, マグネシウムの窒化物に水素を作



図 141 Fritz Haber (1868-1934, ドイツ): ベルリン地区 (西ドイツ), 1957, #9N151.

用させると少量だがアンモニアが生成することを見出していた。この結果に基づき、水素と窒素からアンモニアを連続的に合成できる方法を開発したい、ということであった¹。Haber は、まず反応の平衡定数の測定から始めた。1905 年に、大気圧下、アスベスト担持の鉄触媒と、アンモニア分解で調製した反応ガスを用い 1000°C で平衡を測定した。0.0052—0.012% NH₃ であったが、論文には高い方の値を報告した^{1,5,6}。同じ結果が Ni や Mn を触媒としても得られた。低温での平衡組成を熱力学の式から推定し、大気圧下、高温での低いアンモニア平衡圧が、これまでのアンモニア合成失敗の理由であると結論した。297°C で素早く平衡に達する触媒の発見はあり得そうもないし、高温・高圧での商業プラントも不可能であると考え、この時点では Haber 自身、水素と窒素からのアンモニア合成による空中窒素の固定には望はないとみていた¹。

電気化学の分野で著しい業績を挙げている物理化学者 Walther Nernst (1864-1941, ドイツ, 図 142) は、1905 年、ゲッティンゲン大学からベルリン大学へ移ったところで、新たな熱定理 (熱力学第 3 法則) を着想し、その実験的証拠を集めることに没頭していた。多くの化学反応について、Nernst の熱定理から推算される平衡定数は、測定値と良く一致したが、アンモニア合成反応の平衡定数は、Haber の測定結果と一致しなかった。Nernst と F. Jost は、40-75 気圧、700-1000°C で Pt, Fe, Mn 触媒を用いて平衡定数を測定し直し、理論と一致する結果を得た⁶⁻⁹。1 気圧、1000°C では、0.0032% と計算され、Haber の報告値 0.0120% の約 4 分の 1 であった¹。Nernst は、Haber に結果を知らせた (1906)。

それを受けて、Haber は Robert Le Rossignol と、アンモニアの合成と分解両反応から、種々の触媒を用い、大気圧下 697-997°C での平衡定数を注意深く再測定し、Nernst の推定値の 1.5 倍の結果を得た。1907 年、ハンブルクでの Bunsen 協会の大会で両者は激しく議論した。Haber は、Nernst のデータは平衡に達したかどうか疑わしいと主張し、一方 Nernst は、Haber に高圧での測定を推奨した。Nernst の測定値は 685°C、50 気圧で 0.896% NH₃ であったので、Nernst は、最後に「遺憾ながら、私の結果は工業的にはアンモニア合成の夢が実現しないことを示す」と締めくくった^{5,6}。Nernst は、アンモニア合成の工業化についてある企業に相談していたのだが、高温・高圧という壁が厳しすぎるということで、諦めざるを得なかった¹。Nernst は、自分の熱定理が正しいことに満足し、アンモニア合成研究から手を引いた。

Haber は、ハンブルクでの大会後直ちに Le Rossignol と 30 気圧でのアンモニア合成反応の平衡定数を測定し、常圧での測定結果の正しさを確認した (1908)。後に、アンモニアの高温での正確な比熱が利用可能になり、Nernst の理論式からの値は Haber らの結果と一致することが明らかとなった¹。Haber も、窒素—水素からのアンモニア合成は実際上不可能と考えていたが、高圧での測定結果により考えが変わり始めた。彼は、



図 142 Walther Nernst (1864-1941, ドイツ): スウェーデン, 1980, #1344.

もし従来利用可能な高圧よりも、もっと高い圧が利用可能で、反応ガスを高圧下で循環でき、生成したアンモニアを高圧下で触媒に戻す前に分離できるなら、すなわち、そのような循環反応器の技術的課題が克服できれば、また、特に、従来よりも著しく高活性な触媒を開発できれば、アンモニアの合成反応は可能になると考えるに至った^{1,5,6}。Haber は、このアイデアの実現に向けて動き出すとともに、ウィーンの子会社との共同研究を打ち切った¹。

1908年2月、Haber は、電弧法で既に共同研究を行っていたルートヴィヒ・ハーフェンにある BASF を訪れ、アンモニア合成反応の共同研究を申し入れた。Haber は、高活性触媒の探索が鍵であると見極め、研究を始めた。鉄を使っていたが、マンガンがさらに活性で、セリウムはもっと活性ではあった。10月に循環法でのアンモニア合成プラントの特許を BASF が取得した。しかし、鋼製の反応器が100-200気圧下、赤熱状態で耐えられるとは信じられなかった。

Haber は、400-500°Cで高活性を示す触媒の探索を続け、元素周期律表8-10族の、特に、高周期の金属に希望を見出した。1909年3月、オスミウムランプに用いられる微細な非晶質粉末のオスミウムが、ジアミン錯体を高温で水素還元し調製したオスミウムに比べ、驚くほど高活性を示すことを発見した。547°C、175気圧で、反応器出口の

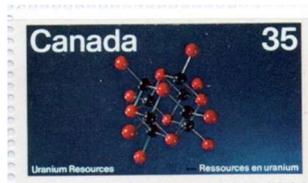


図 143 ウラン酸化物 $U(UO_4)_2$ の結晶構造モデル：カナダ、1980、#865。

アンモニア濃度は8%にも達した¹。Haber は、さらに、ウラン (図 143) もオスミウムと同程度の活性を示すことを見つけた⁷。ところが、BASF は、高温・高圧条件のため、その実現可能性に、なおも慎重であった。しかし、BASF の重役 Heinrich von Brunck から、その可能性について相談を受けた化学技術者 Bosch は、「うまくいくと信じています。鉄鋼業界の力量を知っています。危険を冒してでも、やってみるべきです」と答えたということである^{1,10}。

Bosch (図 144) は、BASF 入社後10年となり、基礎科学にも通じた化学技術者として社内での信頼を既に確立していた。その間、電弧法、バリウムシアナミド法の開発研究を通して、空中窒素の固定化に関わってきた。装置の製造にも関わり、冶金や製鉄業にも精通していた。さらに、触媒に関しては、硫酸製造の Knietzsch やインジゴ部門の Sapper らの指導を受けていた。Bosch の上司である Brunck には、Bosch には彼自身の研究室、作業場、技師、化学者を与え、自由にやらせるのが彼にとって仕事上一番良いと分かっていた。BASF は Haber らを援助することを決断し、Haber らは1908年から取り掛かっていた小型循環反応装置の製作を急いだ^{1,10}。BASF では、Bosch が工業化全



図 144 Carl Bosch (1874-1940, ドイツ)：ドミニカ、1995、#1807c。

般を担当し、技師の Mittasch が触媒開発を担当することとなった^{1,7,10}。余談だが、希土類元素の研究で大きな功績のある Carl Auer von Welsbach (1858-1929, オーストリア, 図 145)は, 1898 年, オスミウムをフィラメントとする電球, オスミウムランプ, を発明した。数年後には, タングステンフィラメントに置き換わったが, オスミウムは思いもかけないところで活躍した。

1909 年 7 月, 小型循環反応装置の視察と引き取りのため BASF から Bosch, Mittasch, 職長がカールスルーエの Haber の研究室を訪れた。Le Rossignol は, その時のことを次のように記述している。「この装置を運転するのに骨を折りましたが, よくあるように丁度この大切な時に限って, ガスの圧力でパッキンが吹っ飛びました。Bosch は落ち着いてすべてを眺めていました。実験は 2, 3 時間中断しなければなりませんでした。Bosch は, 修理が終わるのも待たず, 直ちに職長に改良を指示しました。Bosch 自身は, ルートヴィッヒスハーフェンに帰ると言い出しました。彼は, どんなふう装置を運転するかを見る必要はないし, また作業方法も十分推定できるといいました。それにより Haber も私も大変失望しました。Mittasch は後に残り, 液体アンモニアがゲージガラ



図 145 Carl Auer von Welsbach (1858-1929, オーストリア): オーストリア, 1954, #595.

スの中に滴り落ち, その中を昇って行く荘重な瞬間を体験しました。最初の合成アンモニアが目の前に集まりました。彼は興奮し, 確信をもって Haber の手を握りました^{1,2,10}。Bosch が重要な結果を確認しないまま, 職長とともに帰路についたのは, 差し迫った商用がルートヴィッヒスハーフェンであったためであった¹。Haber らの小型循環反応装置では, 185 気圧, 反応器上部の温度 897°C, 下部 597°C, Os 触媒 98g の条件下で, 90g NH₃/h の速度で液体アンモニアが連続的に生成した¹。Haber の仕事はこれが到達点であるが, これからは高温・高圧での工業プラントの建設という未曾有の困難な仕事が始まるという重圧感に Bosch は襲われたことであろう²。Bosch は, アンモニア合成の工業化に対し, BASF から全権限を与えられていたのである^{1,10}。

Haber と Le Rossignol は, Os と U がアンモニア合成に高活性を示すことを発見したが, 彼らは「触媒探索」を行った最初の研究者と評価されている¹¹。その探索は, 周期律表 (図 146) に基づいていた。1907 年には, 高圧下で, 活性序列は Mn > Ni > Fe であったが, いずれも十分な活性ではなかった。周期律表で Mn の下には元素がなかった。因みに, Tc, Re が発見されたのは, それぞれ 1937, 1925 年であった。それで Mn の左の Cr が幾分活性を示したので, 周期律表の下の元素, W と U を検討し, ウランが高い活



図 146 元素周期律表: スペイン, 2007.

性を示すことを発見した (U は Cr と同族ではないが、幸運ではあった)¹¹。さらに、Fe の下の元素、Ru と Os の活性を調べた。1909 年に、オスミウムが特に高い活性を示すことを発見したということである¹¹。いずれにしても幸運であった。

1910 年 3 月にカールスルーエで行われた学会で Haber は講演を行なった。非常に注目され、彼の名声はさらに高まった。総合論文は、BASF の工業化の都合で、1913 年まで投稿されなかった。Haber は、1910 年以降、アンモニア合成の平衡定数や反応速度の測定を行った¹。触媒の探索は行っていない。田丸節郎は、最初 Nernst の研究室に留学したが、1908 年から Haber の研究グループに加わり、これらの測定に貢献した^{2,12}。

Nernst は、Haber の成功を見て、複雑な気持ちに捕らわれたようである。Haber に高压での合成反応を薦めた経緯もあり、また、Haber より先に工業化を企業にもち掛けた事情もある。空中窒素固定への興味を早くに失ったことを悔やんだだけでなく、大学での講義中に、「あの発明は、本当は自分がやったのだ」と公言していたということである²。

19 世紀中葉以降、工業化が進むにつれ科学者、技術者の果たす役割が大きくなってきた。また、産業界にとって彼らの育成も重要な課題であった。フランスでは、普仏戦争 (1870-71)での敗戦を契機に、科学ファкультатеに化学や電気技術など地域産業と繋がる分野を扱う付属研究所が相次いで創設された。イギリスでは、技術者や科学者の養成を行うカレッジがロンドンや地方都市に次々と設立され、また既存の大学には付属

の物理学研究施設が多数開設された。Cavendish 研究所もこの流れの中で創設された (1874)。

19 世紀末、アメリカは、基礎科学ではまだ後進国であったが、工業生産ではすでに英独を凌駕していた。この一因として、南北戦争 (1861-65)以降、州立大学が次々と開設されていき、1865 年には、フランスのエコール・ポリテクニクやドイツの TH をモデルとしたマサチューセッツ工科大学 (MIT) が設立された。化学に関しては、フランスやドイツでは応用化学、工業化学へと展開し新製品を生み出していったが、アメリカでは製造法・プロセスを扱う化学工学が創始され、1888 年には、MIT に初めて化学工学科が開設された。アメリカの教育では実用主義 (プラグマティズム) の理念が強く広がっていた¹³。しかし、一方、1876 年には、ドイツの研究型大学の理念を受け継いだ大学院教育を主体とし、「学ぶ自由」と「教える自由」を基本理念としたジョンズ・ホプキンス大学が誕生していた¹³。アメリカ産業界では、石油王 Rockefeller、鉄鋼王 Carnegie などの財閥が大研究所を設立し、スミソニアン研究所 (1891)、ロックフェラー医学研究所 (1901)、ワシントン・カーネギー研究所 (1902) が生まれた。当時、アメリカにおいても高等科学・技術教育、研究が普及し、科学の体制化が一層進んでいった。

それらに対抗したドイツ皇帝 Wilhelm II 世の意向で、1912 年 10 月、カイザー・ヴィルヘルム協会の研究所の一環として、ベルリン郊外ダーレムに化学研究所と物理化学・電気化学研究所がまず同時に創設された。化学研究所では Ernst Otto Beckmann (1853-1923、ドイツ) が所長兼無機化学担当、

Richard Martin Willstätter (1872-1942, ドイツ, 図 147)が有機化学を, Otto Hahn (1879-1968, ドイツ, 図 148)が放射能担当の三部門編成であった。一方, Haber は物理化学・電気化学研究所の所長に就任した。また, Haber はベルリン大学教授を兼任した。Haber は, 1912 年春, カールスルーエ工科大学を去り, アンモニア合成の研究は事実上終了した。BASF は Haber に 1 ペニツヒ/1 kg NH₃ を支払うと契約した¹。Haber の後任には, 触媒化学に貢献した Bredig が教授として就任した。Ostwald の弟子であった。

Bosch は, 1909 年夏, アンモニアの工業規模での合成に向けて動き出した¹⁰。問題点は, Os や U 触媒に代わり, 汎用性があり, しかも安価で扱い易い触媒の発見, 高温・高圧に耐える反応装置の建設, さらに, 安価で純粋な水素と窒素を大量に生産することであった。これらの三課題を同時に解決しなければならなかった。

学校の先生をしながら Ostwald や Bodenstein の研究室で化学の研究を行っていた Alwin Mittasch (1870-1953, ドイツ)は, 1904 年, BASF に入社したが, 物理化学と触媒化学のバックグラウンドをもっていた¹⁴。研修期間の後に Bosch のグループに配属



図 147 Richard Martin Willstätter (1872-1942, ドイツ): モルジブ, 1995, #2118d.

され, バリウムシアナミド法による空中窒素固定の研究に携わった。大変な奮闘にもかかわらず, 1907 年の工業化の時点でも 1497°C という高温の壁を乗り越えることができなかった。Bosch と Mittasch は, その間にも他の方法による窒素の固定法を模索していた。しかし, 種々の元素の窒化物に関する実験から, 電弧の力を借りずに空中窒素を固定するのは不可能に思われた¹。Haber が, BASF に窒素—水素反応によるアンモニア合成研究への支援を申し込んできたのは, 丁度こんな時であった(1908)。Bosch は, Mittasch を触媒開発の責任者に命じた¹⁰。

Mittasch は, 系統的に, 論理的に研究を進め, 注意深い観察に基づき科学的な考察をし, 正確な記録を残した¹。Mittasch は, 窒素固定化研究の一環として, 1905 年, 純粋な鉄を触媒としてアンモニア合成反応を試みていた。大気圧, 1000°C で 0.004 % のアンモニア生成量であった。1908 年までは高温 (600–1000°C), 大気圧という不利な条件下で合成反応を行っていたこともあり, 種々の触媒 (Fe, FeC_x, Ta, U, Th, Ni, Pd, Ti, Mo, W) を試みたが, アンモニア生成量は非常に少なく, この時点では, 電弧法やシアナミド法が圧倒的に優れていた⁷。

1909 年 7 月, Mittasch らは, まず, カールスルーエから持ち帰った装置と Os 触媒を用いて, Haber の結果の再現を試み, 苦勞

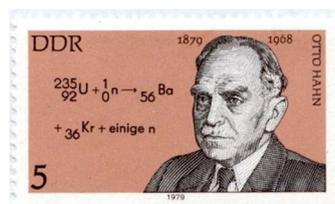


図 148 Otto Hahn (1879-1968, ドイツ): 東ドイツ, 1979, #1994.

の末、やっと成功した¹⁰。高温・高圧(100気圧)で、2-3gの触媒を充填できる小型の触媒活性試験装置の製作を行い、1909年の夏には、最初の2,3台が出来上がった¹。Mittaschは、触媒開発を2つのグループに分け、一つのグループでは鉄触媒の活性向上を目指し、他のグループでは全ての元素を検討することとし、それぞれに担当者を付けた。Boschとの議論の中で、鉄を特別視した。鉄は、安価で、量も多いことに加え、アンモニアの分解に対する高い活性を考慮すると、合成反応にも高活性を示すと期待されたからである。また、Boschは、鉄の複雑な発光スペクトルを見て、鉄の多様性を感じ、直感的に鉄の触媒としての可能性を見出した、ということである¹⁰。

Mittaschは、窒化物の生成やアンモニア合成の最適条件の研究を行ってきていた。1909年2月には、金属窒化物生成を促進する添加物、「活性促進剤(Flux Promoter)」に関し特許を申請した⁷。金属窒化物に水素を通すとアンモニアが生成することから、Mittaschは、特許の最後に、「アンモニア合成に用いられる金属や合金に活性促進剤を加えることは良い結果をもたらす」と付け加えた⁷。これらの結果から、「多成分系触媒」という考えに至った。すなわち、もし不安定な鉄窒化物が合成反応の中間体であるなら、窒化物の生成に有利となる活性促進剤を加えることにより、反応が促進されるに違いない。この仮説は、触媒作用は反応物質と触媒との間で生成する中間体を経て進行することを含意している⁷。この多成分系触媒の仮説は、触媒探索の方法を根本的に変えた。従来は、純粋な金属が触媒作用を示し、不純物は触媒毒として、触媒性能を低下

させると信じられていた時代である。この仮説の下、Mittaschらは、まず、活性促進剤として窒化物の生成を促進したアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物、硫化物、フッ化物を鉄に加えた。しかし、良い結果は得られなかったどころか、全くアンモニアが生成しないことも、しばしばであった。全ての手に入る鉄、鉄の化合物、鉄鉱石や、ありとあらゆる化合物を添加した鉄の触媒作用を検討し始めた。失敗続きであった。その理由の一つは、鉄に硫黄が不純物として含まれていることにある⁷。その間Mittaschらは、反応器の構造を改良し、容易に触媒交換ができるよう工夫した。昼夜連続試験が可能な触媒量2gの改良型反応器を25-30台用意し、100気圧、550°Cで、何百という触媒の評価を迅速に行えるようにした^{1,7,10}。

1909年11月、実験室の棚に何年も放置されていたスウェーデン、イエリバレ産の磁鉄鉱のアンモニア合成活性を評価したところ、驚くほどの高活性を持続的に示すことを発見した。同一の反応条件下で、それまで出口ガスのNH₃濃度が1%にも達しなかったのが、何と3%にも達した。この触媒の活性は、アルカリやアルカリ土類の添加により改善されなかったため、高活性の原因をその物理的性状、すなわち、鉄スポンジの緻密な多孔性構造による大きな金属表面積に起因すると記し、特許申請(後に撤回)を行った。活性促進剤の考えは捨てた。しかし、低活性だが細孔構造を持つ鉄触媒は、他の磁鉄鉱を含め多くあり、高活性の原因が物理性状にのみ起因するのではなく、化学組成がより重要であると、Mittaschらは結論すると共に、「多成分系触媒」の指針に戻った。Mittaschらは、1910年1月には、特別な助

触媒作用を示す多くの添加物を特許として申請した^{1,7}。少量の「不純物」を含む鉄触媒が、オスミウムやウラン触媒と同等の活性を示すことを確認し、アンモニア合成触媒の組成の重要性を明確に示した。

鉄触媒への添加物効果に関する系統的実験の大規模なプログラムが始まった。種々の合成磁鉄鉱を検討し、イェリバレ産の磁鉄鉱と全く同じ化学組成をもつ合成磁鉄鉱触媒では、満足な結果が得られることを確認した。系統的実験では、i) 最高の純度の鉄を触媒として用いる、ii) 添加物と鉄を密接に混ざり合わせるため純粋な酸素の下で融解する、iii) 合成ガスとして電解法で調製した水素と、酸素を含まない窒素を用いることとした。まず、一種の添加物を含む触媒を検討し、鉄だけでは小さな活性しか示さないこと、添加物によっては活性向上あるいは低下が見られることが分かった。1週間に50-100種類の触媒の活性評価を行った。1910年5月からは、溶融法に加え、混合硝酸塩のアンモニアによる共沈などの湿式法も触媒調製法に取り入れた。湿式法により担持触媒の調製も可能となった^{1,7}。その結果、次の結論を得、一連の特許として公開された^{1,7}。アルミナやマグネシアなどの高融点をもち還元されない高分散金属酸化物の添加は望ましい。硫黄、リン、ヒ素などは強い毒物質であり、また鉄触媒が往々にして硫黄を含んでおり、低活性の原因となっている。銅、銀、酸化チタンなどの添加は効果がない。促進剤と毒物質が共存するときは、活性を打ち消し合う。鉄とアルミナ二成分にカリウムを少量添加すると活性がさらに向上する。鉄とコバルト、モリブデン、ウランなど他の活性な金属との組み合わせによ

り活性の向上が見られる。オスミウム、ウラン、ルテニウム、モリブデンなどの活性な金属も添加物により活性が向上するが、鉄触媒で見られる程著しくは向上しない。アンモニア合成触媒では、担体効果は重要でない。不慮の毒物質の混入を防ぐため、できるだけ高純度の鉄触媒の原料を用いる必要がある。アンモニア合成に用いるガスは、純粋でなければならない。

1910年10月には、Mittaschらの開発した鉄触媒の性能は、ある天然産磁鉄鉱や著しい活性を示すことが知られていた炭化ウランの性能と同程度に達した。開発した鉄触媒の重要な特徴は、特にその長い寿命にあった⁷。さらに、還元温度の効果、工業プラントに実装する触媒の調製なども詳細に検討された。助触媒の量と触媒物質の構造が重要だと結論している^{1,7}。Willstätterは、「多成分系触媒は、その活性において、新しい特別な物質と見做すことができる」とコメントしたということである⁷。Mittaschは、遂に1912年、アンモニア合成工業触媒として、鉄—アルミナ—カリウム($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{-}6\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{-}0.6\%\text{K}_2\text{O}$)触媒に到達した。二重促進鉄触媒の誕生であった。1909-1912年までの3年間に、2500種類の各種金属触媒について6500回のアンモニア合成実験を繰り返した^{6,15}。いや、繰り返さざるを得なかったというべきかもしれない。さらに1922年までに、Mittaschらは2万種以上の触媒の系統的探索を行ったが、この触媒を超えることはできなかった^{1,10,15}。

Boschは、高温・高圧反応器の設計・製作の難問を解決しなければならなかった^{1,10,16}。1910年の初め、触媒量1kg程度のパイロツ

トプラントの製作を開始した。100 気圧、597°Cで試験運転を行うため、直径 7cm の反応器の壁は鋼製で、厚さが 3cm もあった。しかし、3 日ももたず破壊した。爆発と修理を繰り返す毎が続いた。水素の鋼中への固溶と鋼中の炭素と水素の反応によるメタンの生成とが原因であった。悪戦苦闘の末、Bosch は、1911 年 2 月初め、遂に内側を軟鉄でコーティングし、外側に鋼の外套をもつ 2 重構造のアイデアに達した。外側の鋼に無数の穴を開け、軟鉄を透過した水素が、大気圧下で逃げて行くよう工夫されている。3 月、高温・高圧の水素に耐える二重管構造の反応器が完成し、大成功であることが分かった。水素は塩素工場からの電解水素を用い、窒素は酸素を除くため空気中での水素燃焼により調製していた。高温・高圧に耐える反応器の完成により、アンモニア合成の工業化に見通しが立った。Bosch は後に、1932 年の Nobel 化学賞受賞講演で、彼のアイデアの煥発を披露した：「接触壁の役目は二つあって、それは、高圧のガスの圧力を保つことと、ガスが漏れないように遮断することです。もしこの機能を別々にして、別々の構成要素に委ねることにしたらどうなるでしょうか」^{10,16}。1911 年 4 月末には、BASF は全社を挙げて、アンモニア合成の大規模工業化に向けて突き進む準備を整えた。Brunck 社長の決断であった。それとともに、電弧法による窒素固定プロジェクトから撤退し、他の全てのプロジェクトも中止した¹。正に、社運を賭けた。

パイロットプラントの改良により 1911 年 7 月には 1 日 100kg のアンモニア製造に成功した (300 気圧, 400-550°C)^{1,15}。9 月には工場用地としてオッパウ近郊に土地を購入

し、11 月に建設プランが立てられた。しかし、1911 年末は 2 日として何事もなく過ぎる日はなかった。火災、爆発が頻繁に起きたが、幸いなことに、致命的な事故はなかった。ところが、そのような中、12 月、Brunck 社長は突然この世を去ってしまった。社長の死後 5 日目に官庁から工場の建設許可が下りた¹⁰。プロジェクトの強力な推進者であった彼は、残念ながら、工業化の成功を見届けることはできなかった。翌 1912 年 2 月、Mittasch は最終触媒 Fe-Al₂O₃-K₂O を見出した。BASF は、5 月、オッパウ近郊にアンモニア工場の建設を開始し、翌 1913 年 9 月には、200 気圧での操業に成功した。一日のアンモニア生産能力は、30 t/d (10 t x 3 基) であった^{1,2,15}。

アンモニア合成の大規模な工業化には、純度の高い水素と窒素を大量に供給する必要があった。水素は、水とコークスの反応により得られた水性ガスから一酸化炭素と硫黄化合物などの不純物を、Linde の協力を得て、Frank と Caro が開発した深冷法で取り除き製造された。さらに水素を、200 気圧、200°Cで苛性ソーダ液に通し、残留一酸化炭素(1.5%)などを除去した^{15,17}。窒素は液体空気から得、水素と混合後、ガード反応器を通し最終的に痕跡量の触媒毒をも取り除いた。1914 年には深冷法による水素製造では量的に不十分と分かった。1916 年より、BASF の Wilhelm Wild と Bosch により実用化された水性ガスシフト反応を利用した。触媒として鉄-クロム酸化物を用い 400-500°Cで反応を行った。二酸化炭素は水で容易に取り除くことができた^{1,17}。尚、シフト反応は、1780 年に、物理学者 Felice Fontana (1730-1805, イタリア人)により発見されていたということ

であるが、利用されたことはなかった¹。

Boschらは、さらに、シフト反応を水素—窒素混合ガスの製造に応用した(1916)。しかし、1917年に建設されたロイナ工場では、コークスと空気の反応により得られた発生炉ガス(60% N₂/40% CO)にシフト反応を適用し、反応温度と空気量の調節によりH₂/N₂比を調製し、アンモニア合成ガスを得た。二酸化炭素は水洗で、一酸化炭素は銅塩溶液による化学吸収で除去した^{1,10,17}。1913年9月以来、改良に改良を重ね、アンモニアの生産量は急激に増加していった。アンモニアは、主に硫酸肥料として農業用に回された¹⁰。1913年の工業的アンモニア合成の成功をもって、高压化学工業の始まりと位置付けることもできよう。Boschは、1914年4月、BASFの代表取締役役に就任した¹⁰。

BASFで実用化された工業的アンモニア合成法を、単にHaber法と呼ぶのではなく、Haber-Bosch法と呼ぶ方が相応しいことは、両人の寄与を考えても当然である。しかし、さらに言うなら、Haber-Bosch-Mittasch法と呼ぶべきではないかと、密かに思っている次第である。

20世紀初め、ヨーロッパでの平和は、各国間の危ういバランスの上に成り立っていた。1870-71年の普仏戦争で勝利したプロイセンは、ドイツ帝国としてドイツの統一を成し遂げたが、その際フランスからアルザス・ロレーヌ両州を併合した(1871)。しかし、フランス国民の怨恨は両国間に暗い影を残した。首相Bismarckは、ドイツの安全保障を目的に国際的な条約網を作り上げようとした。1873年に、オーストリア・ハンガリー帝国(以下オーストリアと略記)、ロシア帝

国と三帝同盟を結んだ。しかし、1875年にドイツがフランスの復讐に先手を打つ予防戦争を企てているとの誤解から、ロシアがイギリスと組んでフランスを支援し、ドイツを挟み撃ちにする可能性が浮かび上がり、三帝同盟は当てにならないことが明らかとなった。Bismarckは、新しい安全保障体制を構築するため、1882年、オーストリア、イタリア間で三国同盟を結んだ。1887年には、ロシアと再保障条約を密約した。オーストリアは、バルカン半島でスラブ系民族の支援を行う南下政策をとっているロシアと険悪な状況にあったので、密約は綱渡りであった。このBismarck体制の完成によりフランスは孤立した。しかし、1890年、ドイツ新帝Wilhelm II世との軋轢により、Bismarckは辞職に追い込まれた。ドイツ新政権は、ロシアとの再保障条約の更新を拒否し、ロシアはフランスに接近し、1894年にはロシア—フランス同盟が成立した。一方、イギリスは、工業、貿易、海軍、植民地問題でドイツとの間で軋轢があり、1904年にはフランスとの、1907年にはロシアとの協商に調印した。イタリアは、1902年にフランスと秘密中立同盟を結んでいた。日本は、1902年、日英同盟、1907年には、日仏協商、日露協商を結び、協商側の一員となっていた。

日露戦争(1904-05)に敗北したロシアは、東アジアへの進出を諦め、バルカン半島のスラブ系民族を統合するという汎スラブ主義を掲げ、南下政策を強めた。この地方を制圧していたオスマン・トルコ帝国は瀕死の状態であった。オスマン・トルコ帝国の現状打破を目指して、1908年青年トルコ党による革命が起こった。東進政策を打ち出して

いたオーストリアは、これを切っ掛けに侵攻し、ボスニア、ヘルツェゴビナ両州を併合した。両州の併合を狙っていたセルビアは、ロシアに支援を求めたが、ロシアは日露戦争の後遺症のため手を出せなかった。そのような中、1914年6月、ボスニアでの陸軍大演習を視察するためサライエボを訪れたオーストリアの皇位後継者夫妻が、セルビアの暗殺団に撃たれて死亡する事件が起こった。オーストリアはドイツ政府の支持を確認し、7月にセルビアに宣戦布告した。8月には、ドイツはロシアに宣戦布告、二日後にフランスにも宣戦布告、翌日にはイギリスがドイツに宣戦布告し、ヨーロッパでの全面的な戦争が始まってしまった。日本は1914年8月にドイツに宣戦布告し、アメリカは1917年4月に参戦した。第一次世界大戦である。因みに、日本は、ドイツ領南洋諸島と青島を占領した。

Haber と Bosch も、それぞれの立場で第一次世界大戦に巻き込まれていった。ドイツは、1914年当時、窒素源の半分を輸入チリ硝石（図149）に依存していた。大戦前にドイツ政府が硝石を備蓄していた形跡はない。他は、コークス製造時の石炭ガスに含まれる副生アンモニアであった。ドイツ政府は、イギリスによる海上封鎖の重要性を十分に理解していなかった。8月には、チリ硝石の輸



図149 チリ硝石貿易100年:チリ, 1930, #175.

入が止まった。オッパウ工場でのアンモニア生産能力は、ドイツの必要量の僅か3%にしか過ぎなかった。糖の立体化学やプリン化合物の研究で顕著な業績を挙げた Hermann Emil Louis Fischer (1852-1919, ドイツ, 図150)らは、9月、火薬製造のため硝酸の備蓄の必要性をドイツ軍に助言した^{1,2}。しかし、「学者は、余計なおせっかいをするな」と門前払いされた^{2,10}。Ostwald 法による硝酸製造は、石炭の産地であるルール地方で、白金触媒を用いて小規模で行われているだけだった。戦況の進行とともに、ドイツ政府は、やっと硝酸製造の重大さを悟り、Ostwald 法の大規模化の支援を BASF にすることを決めた。Bosch, Mittasch らは、硝酸肥料製造のため既に始めていたアンモニア酸化反応の新触媒開発を加速し、1915年5月には白金に代わる Fe-Mn-Bi 酸化物触媒を用いた硝酸製造プロセスを作り上げた。硝酸製造能力 150 t/d の大工場であった^{1,10}。

これまでのアンモニア合成の開発は、BASF の資金のみでなされてきていた^{1,2}。1914年末には、オッパウ工場で生産されるアンモニアの用途は、戦争中、硫酸から硝酸に変更されることになった。さらに、オッパウ工場の生産能力を増大させてはきたが、1915年の末には、生産量をさらに大幅に増



図150 Hermann Emil Louis Fischer (1852-1919, ドイツ), 1902年 Nobel 化学賞(手前)と物理学賞の P. Zeeman (真中), H.A. Lorentz (奥): スウェーデン, 1962, #618

やす必要が明らかとなった。Bosch は、軍に召喚され、政府の資金的支援の下に、生産力の増大を要請された。しかし、オッパウのアンモニア合成工場は、1915年5月以降、フランスとその同盟軍の空爆を受けていたので、ドイツ中部のロイナに工場を新設し、大增産した。決定後わずか11か月後の1917年4月であった。最初日産250tの規模であったが、完成時には400tに増大された。終戦時には、年間アンモニア生産能力は、オッパウとロイナ工場で、それぞれ、5万t、13万tであったが、フル稼働されることはなかった。それでも1918年には、ドイツの必要量の半分を供給した¹⁾。1917年には戦争の敗北は避けられないことが、Boschには明らかに思えた。ホルダーマン¹⁰⁾は、当時のBoschの気持ちを次のように代弁している。「食料品生産のために計画されていたアンモニア合成の発展は、戦争を長引かせることになるという考えが、彼の頭に浮かんできました。この考えは、重苦しくのしかかって離れませんでした。このことは、後ほど彼の健康に災いとなった沈鬱性の原因を作りました」。

社会の要請に応える形で、アンモニア合成工業が、新しい近代的化学工業として誕生した。その誕生の実現において新規触媒開発が極めて重要であることが明白となった。また、触媒開発における多元系触媒の大きな可能性が示され、触媒材料の枠が無限に大きく広がった。Haberは、反応の化学平衡、速度の問題を物理化学的視点から捉え、不利な平衡を循環反応システムのアイディアによって克服し、実用化に繋げた。しかし、アンモニア合成法の工業化は、触媒化学の重

要性を示したという観点からのみ重要な意義を持つものではなく、近代的化学工業の誕生と発展という観点からも重要な意味を持つ。従来、不可能と考えられていた高温・高圧反応器の設計・製作、計測器を含めた周辺高圧機器の設計、大量の反応ガスの製造と扱い、連続反応プロセスの実現など、近代的大規模化学工業に必要な近代的装置産業の可能性と将来性を大きく押し広げた。実際、この画期的なプロジェクトの成功は、尿素合成(1922)、メタノール合成(1923)、石炭の液化(1927)、Fischer-Tropsch 合成(1936)の工業化へと発展し、さらに石油化学工業の大きな展開へと繋がった。当時、実施されていた酸・アルカリ工業や染料工業の前近代的回分反応方式では、いずれも成し遂げられない化学プロセスである。Bosch は、Bergius と共に、1931年、「高圧化学工業の研究と工業化」でNobel化学賞に輝いた¹⁶⁾。

BASF によるアンモニア合成工業発展の特徴は、国家権力による科学・技術の統制が明らかかな形で行われ始めたことであろう。第一次世界大戦の勃発が、Haber-Bosch 法の成功と機を一にしたことが、国策による科学・技術の軍事動員を促進した。アンモニアは、肥料原料として農業に貢献するとともに、酸化され硝酸として火薬の原料として軍事利用されるという二面性を持つ物質である。当初、BASF は、肥料生産を目指していたが、国策により、硝酸製造へと向かわざるを得なかった。このような科学・技術の国家による統制、科学動員は常態化し、第2次世界大戦へと向かって引き継がれ、強化されていくことになった。科学・技術の国家による大規模な統制と軍事利用への拡大と共に、Bosch も軍への火薬原料の大量供給とい

う形で戦争に深く加担させられることとなった。しかし、Bosch は、アメリカが参戦した 1917 年に Nernst から、アメリカがいかにか優れた技術力を持つかを知らされ、戦争の不幸な結末を見通すようになった。先にも記したように、食糧生産のために計画されていたアンモニア合成の発展が、意に反して、戦争を唯々長引かせることにしかならないという重苦しい考えを抱くようになり、Bosch を長い間苦しめた¹⁰。

アンモニアの工業的製造の成功を見て、ドイツが第一次世界大戦の口火を切ったという風説がある。しかし、これは真実ではない。1914 年 8 月開戦時、ドイツ軍関係者はイギリスによる海上封鎖によりチリ硝石の輸入が止まり、火薬の製造ができなくなるという E. Fischer らの進言の意味すら理解していなかった¹⁰。ドイツ政府は、BASF のアンモニア合成プロジェクトに 1915 年末まで全く支援を行っておらず、BASF が社運を賭けて独自に開発研究を行っていた。さらに、開戦時のアンモニア生産量は必要量の僅か 3%であった。これらのことを勘案するとアンモニア合成の成功が、大戦開戦の引き金になったということとはありえない^{1,7,10}。ただ、アンモニア合成の大規模工業化の成功は、開発者らの意に反して、第一次世界大戦を 4 年余りにも及ぶ長期戦にさせた重要な要因であろう。1918 年 11 月にドイツは敗れ、軍需工業は全て破壊されることになった。ほとんどの化学工場とアンモニア合成工場は軍需工場と見なされ、破壊の対象となった。BASF 社長に昇進していた Bosch は、「同盟軍は、没収した特許や奪い取った工場だけでは何事もできない。ドイツ側における少なくとも十年間の先進性と

その知的資本は百万の費用を掛けても追いつくことはできないでしょう。もしドイツの経験を利用しようと決心したならば、染料の領域で共同作業をただけでも莫大な金額を節約することができます」と説得し、化学工場の壊滅的破壊を免れた^{10,15}。

第一次世界大戦では、本格的に航空機、戦車、潜水艦に加え、化学兵器が大規模に使用され始めた。国家による科学・技術の統制と軍事利用の重要性が認識された時期でもあった。1914 年 8 月には、フランス政府は科学アカデミーと戦時体制を協議し、アカデミーが政府と国内の科学者、研究機関をつなぐ正式のパイプ役となった。イギリスでは、1915 年秋、Rayleigh (図 137) を長とする王立協会会員からなる政府への諮問委員会が発足した¹³。日本でも、1914 年 8 月末、ドイツに宣戦布告するとともに、化学工業調査会を発足させた。予てからの懸案事項であった国家的基礎研究所の設立を高峰譲吉(1854-1922, 図 61)、渋沢栄一(1840-1931)らが促し、大隈重信(1838-1922)の決定で、1917 年に理化学研究所が創設されるに至った^{13,18}。

参考文献

- 1) S. A. Topham, “The History of the Catalytic Synthesis of Ammonia”, *Catalysis*, 7 (1985), 1.
- 2) 宮田親平, 「毒ガス開発の父ハーバー：愛国心を裏切られた科学者」, 朝日選書, 2007.
- 3) M. Dunikowska, L. Turko, “Fritz Haber: The Damned Scientist”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011)10050.

- 4) トーマス・ハイガー, 「大気を変える錬金術: ハーバー, ボッシュと化学の世紀」(渡会圭子 訳), みすず書房, 2010.
- 5) 廣田鋼蔵, “触媒化学の発展史 (その二)”, 表面, 16 (1978) 360.
- 6) 廣田鋼蔵, ”アンモニア合成反応の発見”, 触媒, 13 (1971) 225.
- 7) A. Mittasch, “Early Studies of Multi-component Catalysts”, Translated to English by W. Frankenburg, *Adv. Catal.*, 2 (1950) 81.
- 8) W. Nernst, “Über das Ammoniakgleichgewicht”, *Z. Elektrochem.*, 13 (1907) 521.
- 9) F. Jost, “Über das Ammoniakgleichgewicht”, *Z. Anorg. Chem.*, 57 (1908) 414.
- 10) カール・ホルダーマン, 「化学の魅力: カール・ボッシュ: その生涯と業績」(和田野基 訳), 文陽社, 1964.
- 11) J.A.R. van Veen, “What’s New? On the Development of Sulphidic HT Catalysts before the Molecular Aspects”, *Catal. Today*, 292 (2017) 2.
- 12) 田丸謙二, ”人類を救った人達と触媒作用”, 触媒懇談会ニュース (触媒学会シニア懇談会.), No.58 (2013).
- 13) 古川 安, 「科学の社会史—ルネサンスから 20 世紀まで」南窓社, 2012.
- 14) R.E. Oesper, “Alwin Mittasch”, *J. Chem. Educ.*, 25 (1948) 531.
- 15) 江崎正直, “アンモニア合成と工業触媒”, 化学史研究, 28 (2001) 226.
- 16) C. Bosch, “The development of the chemical high pressure method during the establishment of the new ammonia industry”, Nobel Lecture. (1932). NobelPrize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bosch/lecture/>>
- 17) A.N. Stranges, “Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry”, *Isis*, 75 (1984) 643.
- 18) 小山慶太, 「科学史年表」中央公論社, 2003.

注) 図の注釈にある発行国名は, 切手発行時の国名で, 発行年に続いて Scott カタログ番号を#以下に示した。

(筆者の E-mail : yokamoto@riko.
shimane-u.ac.jp)