貴金属触媒の工業的利用

森 川 文 樹*

Fumiki MORIKAWA*

1. はじめに

「貴金属」といえば誰しも“高い”というのが第一感であると思う。それは当然であって、どれだけ高いかを1g当りで比較すると次のようになる。

貴金属：白金・1600円 パラジウム・600円 ロジウム・4500円 イリジウム・4000円 ルテニウム・400円
(以上昭和51年10月末山元価格)

卑金属：ニッケル・2円 コバルト・4円 モリブデン・3円 銅・50銭

ざっと千倍の開きがあるといえる。それほど高いものであれば爪に火をともしように大切に扱はれ、大規模工業で触媒として使はれるのは余程特殊な場合に限られると思はれても仕方がないが、よく調べてみると高いと思はれる貴金属触媒が以外に大量に使用されているのである。正確な数量をつかむことは不可能だが、筆者の推定では現在全世界で使用されている貴金属触媒は何万トンのオーダーである。1974年の日本の全触媒生産量と輸入量の合計が29800tであることを思えばこれは決して少ない数量ではない。

高価ではあるがその特性に魅力があれば人間は知恵をしばってこれを使いこなそうと努力するのであろうか。貴金属触媒の場合、コスト低減の努力はまず貴金属の使用量を少なくすることから始まる。担体を選定し、これになるべく少量の貴金属を分散担持させて所期の目的を達する工夫をするのであるが、その成果は卑金属触媒と貴金属触媒の金属含有率を比較すればはっきりする。卑金属触媒は低いもので10%、高いものは数十%であるが貴金属触媒は高いものでもせいぜい10%、低いものは0.1%以下である。第二の手段は使用済触媒から貴金属の回収を行なうことである。含有量の低いものほど回

収がむつかしいのが常識であるが、使用済触媒の場合は反応系からの付着物があるてさらに複雑になる。しかし現実には貴金属触媒の専門メーカーは例外なく貴金属の回収業務を併せて行っており、ユーザーも注意して扱うから、回収時のロスとユーザーでのロスを合計しても貴金属の実収率は85~95%の高率である。回収貴金属は新触媒の製造に充当され、当然のことながらこの数量は後述の貴金属消費統計には入らない。これに対して卑金属の使用済触媒は大半が廃棄され、回収される場合でも製錬業者で行なわれることが多いのでロスが大きい。この二つの手段によって貴金属触媒使用量と貴金属消費量の比率は非常に小さくなることが予想されるのであるがこのことは統計上からも裏付けされる。すなわち表2、表3の化学と石油の数字を合計すれば米国での触媒用貴金属の年間消費量は1971年~1974年の平均で白金が11t、パラジウム7.5tである。日本は白金とパラジウムの合計で6.9tと推定されるので日米合わせて25.5tであり、全世界ではその2~3倍であろう。触媒使用量推定に比較して三桁低い。コスト低減の第三の手段は触媒寿命を長くすることであるが、その比較は一概にはできない。しかし貴金属触媒の反応条件は総して温和であるから熱劣化や副反応生成物の沈着による活性劣化が少ない。また、触媒毒の除去を手厚く行なうこと、触媒の再生技術を向上させることなどによって触媒寿命の延長がはかられる。

金属の価格にたとえ千倍の開きがあっても、このようにいろいろの手段をめくらすことによって貴金属と卑金属の触媒コストはかなり接近してくる。それでも卑金属触媒より安くはなりそうもない。触媒製造に伴う貴金属のロスがばかにならないし、また、貴金属の回収にもコストがかかるからである。しかし貴金属触媒の特性が設備費やユーティリティーの低減、STYの向上等に結びつくならば、採算に合うプロセスが次々に見出されたとしても驚くには当たらない。このような理由から貴金属触媒の工業的利用は徐々にしかし着実に拡大してきたので

* 日本エンゲルハルド株式会社 ()

* Nippon Engelhard, Ltd ()

あるが、その発展の歴史にあって三つの画期的な動きがあったと筆者は思うのである。

その第一は 1949 年米国において白金アルミナ触媒がナフサの接触改質装置に採用されたことである。その成功によって以来今日に至るまで新設の接触改質装置にはすべて白金系触媒が使用され高オクタン価ガソリン供給の担い手となっている。第二は 1960 年頃にはじまって石油化学工業の各種のプロセス、主として水素化、酸化異性化の反応に種々の貴金属触媒が使用されだしたこと、第三は 1974 年以来自動車の排ガス対策に白金・パラジウム触媒が採用されたことである。

次項以降はこれら三つの動きに関して触媒とその需給を説明し、最後に貴金属につきまとう資源面の不安について触れることにする。

2. 接触改質用触媒

接触改質触媒は水素化-脱水素機能と異性化-分解機能をうまく調和させたいわゆる二元機能触媒である。昔はモリブデンやクロムの酸化物が触媒として使用されていたが、この触媒は炭素分の析出のため活性の持続性に欠けると共に、再生触媒の活性が新触媒の活性にくらべかなり低いという欠点をもっていた。その後 1949 年に至り米 UOP 社がこの触媒の代りに白金触媒を使用したのであるが、その結果連続長時間運転ができ、装置の建設費も安いことが実証された。そのため同業各社も競って白金触媒を用いるプロセスを開発し、当時米国で高オクタン価ガソリンの需要が急増したこともあって、1950 年に 8 万 BPSD であった全米の接触改質装置の処理能力が 10 年後には 200 万 BPSD という驚異的な発展をとげた。

日本の接触改質装置は 1975 年末現在で表 1 のようになる。米国の処理能力は現在約 300 万 BPSD で、UOP と Engelhard のプロセスが圧倒的に多い。

表 1 日本の接触改質装置と能力 (単位 BPSD)

装 置 名	基 数	能 力	プロセス所有会社
プラントフォーミング	42	374,700	米 UOP
パワーフォーミング	7	113,200	米 Esso Research & Engineering
レニフォーミング	4	42,500	米 Chevron Research
マクナフォーミング	3	42,000	米 Engelhard
フードリーフォーミング	2	11,000	米 Air Products
計	58	583,400	

触媒は活性アルミナに 0.3~0.7% の白金を担持させ、これを球型または押し出し型に成型したものであったが、1970 年頃からこれにほぼ同量のレニウムを助触媒として

添加したものが使用されるようになった。白金だけの触媒の寿命は 2~3 年であったが、レニウムの添加によって炭素分の析出が一段と抑制され、製品であるガソリンのリサーチオクタン価が 100 を越えるような苛酷な運転条件でも 5 年以上の触媒寿命をもつようになった。最近ではイリジウムやゲルマニウムも助触媒として使用されている。1 BPSD 当りの触媒の使用量は各社の技術によりまちまちであり公表を控えるが、全世界で 1 万 t を越す触媒が使用されていると推定される。しかし触媒の生産高は触媒寿命の延長と設備投資の低迷によって伸びを欠いており、このことは表 2 の石油用白金消費量に端的に現われている。

3. 石油化学用触媒

この分野での貴金属触媒は需要が多岐にわたる上に、触媒に関する情報が厳秘に付される場合が多いため実態把握が困難である。表 2、表 3 は米鉱山局資料であるが、表中化学向けおよび石油向けの販売量はその大部分が触媒用と考へられるので消費の規模の推定に役立つ。

表 2 米国の工業部門別白金販売 (単位 t)

	1971	1972	1973	1974
化 学	4.2	7.0	7.4	10.0
石 油	4.4	3.0	3.9	4.5
カ ラ ス	1.3	0.8	2.3	2.4
電 気	1.6	2.9	3.6	3.0
歯科・医療	0.7	0.9	0.9	0.6
装 飾	0.6	0.6	0.6	0.7
そ の 他	0.6	0.6	1.7	0.4
合 計	13.4	16.9	20.4	21.6

表 3 米国の工業部門別パラジウム販売 (単位 t)

	1971	1972	1973	1974
化 学	6.8	9.1	8.1	4.8
石 油	0.1	0.4	0.1	0.5
カ ラ ス	—	0.1	0.1	0.3
電子工業	13.4	13.2	16.2	12.5
歯科・医療	1.9	2.9	4.2	1.6
装 飾	0.6	0.6	0.7	0.5
そ の 他	0.8	0.9	2.0	0.3
合 計	23.6	27.2	31.5	20.6

日本では 1973 年の白金総消費量推定 37.5 t のうち化学および石油向けに合計 1.5 t、パラジウムは 27.0 t のうち 5.4 t となっている。

3.1 パラジウム触媒 パラジウムは主に酸化反応と水素化反応に使用される。酸化反応の初期の代表例は、エチレンまたはプロピレンを液相酸化してアセトア

ルデヒドまたはアセトンを製造するいわゆるヘキスト・ワッカー法である。塩化パラジウムと塩化第二銅の溶液が触媒として用いられている。石油化学の黎明期において原料転換の代表として注目を浴びたこのプロセスに、大量の貴金属が使用されたことは貴金属触媒メーカーにとってもまことに画期的であった。当時多くの化学者は大規模化学工業における貴金属の使用にまだ懐疑的だったからである。最近の代表例はエチレン、醋酸、酸素から醋酸ビニルを製造するプロセスである。担体付パラジウム系触媒が使用されている。それまで醋酸ビニルは水銀または酸化亜鉛を触媒としてアセチレンと醋酸から製造されていた。

水素化反応におけるパラジウムの特徴は選択水素化である。最も大規模に実用されているのはオレフィン中のアセチレン、ジオレフィンの選択水素化で、気相反応の例としてエチレン、プロピレンの精製工程、液相反応ではナフサ分解残渣油の第一段低温水素化があげられる。両工程とも、以前はコバルト-モリブデン触媒が使用されていたが反応温度が高いため熱重合がおこるなどの不利があった。今では少量のパラジウムをアルミナに担持した触媒がほとんどの装置に使用されるようになった。ナフサ分解残渣油の水素化では当然のことながら芳香族核水素に対する選択性も要求される。

一般水素化反応にはパラジウムはニッケル、コバルト銅系触媒に伍して使用される。オレフィンの水素化、ニトロ基のアミンへの還元等応用範囲は広い。触媒の形態も各種で、活性炭、アルミナ、炭酸カルシウム等の粉末または成型品に数%のパラジウムを担持したものがある。

3.2. 白金触媒 白金は水素化、異性化、酸化反応に使用される。オレフィン、ジオレフィンの水素化活性はパラジウムに劣るが、芳香族核の水素化はパラジウムより温和な条件で行なわれる。医薬品合成で芳香族や複素環式化合物の核水素に使用されている例が多い。

異性化反応の代表例は混合キシレン（オルソ、メタ、パラ）の異性化によるパラキシレンの製造である。これは混合キシレン中のパラキシレンを深冷分離でとり出したあと、異性化によって再び平衡にもっていくプロセスである。白金-シリカ・アルミナまたは白金アルミナ・ハロゲンが触媒として使用され、白金含有量は0.1~1%である。ポリエステル繊維の需要増大によって伸長し、全世界で1000tオーダーの触媒が使用されている。

酸化反応では昔からアンモニアの酸化による硝酸の合成に白金-ロジウム網が使用されているほか、最近では工場排ガス中の有機化合物、一酸化炭素等の酸化除去に使

用される。ほとんどすべての気発性有機物は250℃~350℃の範囲で酸化分解されて水と炭酸ガスになる。

3.3. ロジウム・ルテニウム ロジウムは水素化や酸化反応で白金と似た性能をもつが、白金より高価であるためあまり使はれていない。ロジウムの特性はオキソ反応の触媒としてコバルトの何倍もの活性をもっていることであらう。最近アメリカにおいてオキソ法によってメタノールから酢酸を合成する技術が確立されたが、ロジウムが触媒として使用され注目をあびている。

ルテニウムは貴金属の中で最も安く、価格も安定しているにもかかわらず加工と回収の技術がむづかしいため見過されてきた感がある。しかしアルデヒドやケトン類の水素化に高活性を示す特徴があり、耐酸性も強いので次第に実用化が進んでいる。研究資料が少ないのが残念であるが、水素化反応で思いがけない選択活性をもつて特にファインケミカルの研究者にすすめしたい触媒である。

4. 自動車排ガス用触媒

車の排ガス対策に触媒方式が本命視されたのは1970年前後である。以来ありとあらゆる触媒メーカーが自動車メーカーに殺到し、何万種類にもものぼる触媒サンプルが卑金属、貴金属入り乱れて持ち込まれた。某自動車メーカーの担当者の述懐によれば全部の触媒とそのメーカーを整理したらコンサイズ級の辞書ができ上がったという。

1975年型車以降の排ガス規制はこ存知の通りNO_xについては大幅に緩和され、炭化水素の規制は最もきびしい日本でも約90%の浄化率である。ガソリン不完全燃焼物質の触媒酸化で効率90%は反応自体それほど厳しいものではない。問題は化学装置と違って車の排ガスの温度と組成が走行条件に伴って広範囲に変動することと触媒がはげしい振動にさらされることである。

少し具体的にいうと、低温活性としては200℃前後の着火温度が要求され、他方高温耐久性として900℃~1000℃の耐久が要求される。また、スタートアップ特性をよくするため触媒の熱容量を小さくすることが要求されるとともに他方車の振動に対する耐磨耗性が要求される。

触媒を手がけられた方はおわかりと思うが、一方をたてれば片方はたたなくなる、ここに触媒メーカーの苦心があり、次第に卑金属触媒が脱落し結局前者の機能に対応するものとして貴金属が採用され、後者の対応策としてカサ比重が小さく、特殊成型の担体が採用されることになった。

世界の自動車メーカーの触媒使用状況を表4に示す。

表 4 自動車排ガス用触媒の使用状況

国 名	自動車メーカー	触 媒 タイプ	触媒製造会社
ア メ リ カ	General Motors	球	Engelhard
		"	W.R. Grace
		"	American Cyana mid
		"	Air Products
"	Ford	ハニカム	Engelhard
"		"	Mathey Bishop
"	Clyslser	"	UOP
"	American Motors	球	Engelhard
イ ギ リ ス	Rolls Royce	ハニカム	Mathey Bishop
	British Leyland	"	"
西 ド イ ツ	Benz	"	Engelhard
	Volkswagen	"	Mathey Bishop
		"	Degusa
フ ラ ン ス	Peugeot	"	Engelhard
"	Renault	"	"
スウェーデン	Volvo	"	"
イ タ リ ヤ	Fiat	球	UOP
日 本	トヨタ	"	"
		"	キャタラ工業
"	日 産	ハニカム	Engelhard
"		球	UOP
"	東洋工業	"	"
"		"	Engelhard
"	ダイハツ	"	UOP
"	いすゞ	"	Engelhard

表中触媒タイプの球とはアルミナを球状に成型したものでそのかさ比重は0.4~0.6であり、ハニカムとはコーゼライト ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$) を蜂の巣状に成型し、これにアルミナをうすく被覆したものである。

ハニカムの特徴は球にくらべて幾何学的表面積が広くしかも圧力損失が少ないので高い空間速度をとれることであり、欠点は破壊強度が弱いことである。日本でハニカムの少いのは二車検毎に触媒の交換が義務づけられたためハニカムの欠点が重視された。

使用する触媒金属は白金、パラジウムのそれぞれ単独かまたはそれらの併用である。貴金属含有量は 0.5 g/l ~ 1.5 g/l の範囲であり、触媒の使用量は車の大きさと、球、ハニカムの相違にもよるが、日本では一台当り $1.5 \sim 2\text{ l}$ 米国では $2 \sim 3\text{ l}$ である。かりに日本で毎年 200 万台の車に触媒をつけたとすれば約 3500 m^3 、貴金属の消費量は年 $3 \sim 4\text{ t}$ である。米国はカリホルニア州の規制値が厳しくて他の州はゆるいので各社の対策はまちまちだが、かりに 500 万台とすれば貴金属消費量は $10 \sim 15\text{ t}$ である。触媒中の白金とパラジウムの含有比率は米国大手二社の場合 5 対 2 であるが、これは表 5、表 6 でわかるように南アの白金とパラジウムの生産比率であ

る。世界の歴史をリードする米大企業の考え方の片鱗が伺われる。

1978 年から日本では NO_x 規制が強化されるためこの対策が急がれているが、目下大手二社の方針は触媒式であると報道されており、特に注目すべきは 2000 cc 以上の大型車には三元触媒を採用するという。これは Oxygen Sensor によって触媒入口の排ガス酸素濃度をきびしくコントロールし、 NO_x 、炭化水素、一酸化炭素の酸化還元をほとんど同時に同一触媒によって行なわんとするものである。触媒金属には白金ともう一種の貴金属の併用が検討されている。

5. 貴金属の資源

貴金属の鉱物資源は南アとソ連に集中しており、その他ではカナダでニッケル製錬の副産物として産出されるのが目立つぐらいである。白金、パラジウムの世界の生産量を表 5、表 6 に示す。ロジウム、ルテニウムについては正確な数字が発表されていないが、ロジウムの生産量は白金の約二十分の一、ルテニウムはそれよりもっと少ない。

表 5 白金の生産量

(資料: 米鉱山局 単位: t)

	1971年	1972年	1973年	1974年	1975年
南アフリカ	24.1	27.0	47.0	55.5	51.5
ソ 連	21.4	21.9	22.8	24.2	25.6
カ ナ ダ	6.6	5.7	5.0	5.7	5.3
そ の 他	1.2	1.2	1.4	1.4	1.4
合 計	53.3	55.8	76.2	86.8	83.8

表 6 パラジウムの生産量

(資料: 米鉱山局 単位: t)

	1971年	1972年	1973年	1974年	1975年
南アフリカ	9.7	11.4	18.4	22.1	20.5
ソ 連	44.0	45.3	47.2	48.1	49.0
カ ナ ダ	6.6	5.6	4.8	5.3	6.0
そ の 他	0.5	0.8	1.0	0.8	0.6
合 計	60.2	63.1	71.4	76.3	76.1

表でわかるように白金は南アに多く、パラジウムはソ連に多く生産されている。これは鉱石中の白金とパラジウムの含有率が南アとソ連で逆転しているからである。この表は生産量であるが確定埋蔵量はこれよりはるかに多く資源面の不安はない。ただ産地が一方が低開発地域であり他方が鉄のカーテンの奥であるため政治的不安が常につきまとい、価格面の安定性に欠けるうらみがある。

1975年は世界的な工業需要不振のため前年に対し減産

となった。南アの最大手であるルステンバーグ社は年産量を25%削減し27tと発表した。この措置に伴いルステンバーグとアマンデルバルト両鉱山にわたって白人労働者2860人のうち360人、黒人労働者35000人のうち5600人を解雇し、機械化の推進によりさらに労働者を削減する方針を打ち出した。1975年は自動車触媒が日米両国で全面的に使用された年であることを思えば、貴金属の資源はもっと多くの利用を待望しているといえるのではなからうか。

6. む す び

以上貴金属触媒の工業的利用のうち比較的大規模な実

用例を歴史を追って抜き出してみた。触媒全般にわたる統計資料は入手可能だが、貴金属に限定するとまとまった資料がないため多分に主観的になったことをお詫びする。一般に現在の触媒メーカーはそのユーザーに比較して企業規模が小さいため、独自で触媒反応のプロセスを開発する力に乏しい。ユーザーとのタイアップというかむしろユーザーのプロセス開発計画に参加することによってより良い実用触媒の開発が行なわれる。ユーザー各位のご利用をますます期待する次第である。

(昭和51年11月26日受理)

書 評

C-13 NMR 基礎と応用

藤 原 鎮 男監修
竹内敬人・石塚英弘共著
発行 講談社
282 ページ, 3,200 円

有機化学の研究で、 ^1H -NMR は必須の手段となっているが、C-13 NMR も最近ではルーチン化しつつある。

C-13 NMR に関する本が少ないことを考えると、本書の刊行は時期を得たといえよう。

内容は、1. 序論では、NMR の原理、測定法、2 化学シフトでは、理論、種々のパラメーターとの相関、種々の化合物の化学シフト、3 結合定数では、理論、種々の結合定数、4 緩和と核 Overhauser 効果、5 帰属のテクニックでは、帰属に役立つNMRパラメータ、重水素置換、シフト試薬、緩和試薬、実例、6 パラメータの求め方、7 立体化学、8 反応機構への利用、9. 生合成機構への利用、10 高分子の緩和、11. 合成高分子への利用、12. 生体高分子への利用、13. 錯体および有機金属化合物への利用からなり、最後に、帰属と構造

決定の練習問題が9問あり、解説がなされている。

このように、本書は、C-13 NMR を実際に使う人に直接役立つように配慮されていることがわかるだろう。

C-13 NMR に詳しい方には、少々もの足りない点があるように思われるが、C-13 NMR に関する知識を得たい人、勉強したい人には、平易に、非常に要領よくその要点がうまく説明されている。

構造とC-13 NMR データの関係については、現在、未解決の点が多く、混沌とした状態にあるといえるが、近い将来にははっきりするものと思われる。その時点で改訂版を期待するものである。

要するに、本書は、C-13 NMR に関する初心者には役立つ本であるので、手元において、時々ふれて見るのに便利であるといえる。(N. I.)