

化学工業における難問題解決法

高 橋 武 雄

現在化学工業の難問題とは何か？ この問題こそは誠に難問題といわなければならない。それは今日の化学工業は極めて広汎な分野にわたつて日進月歩の躍進をとげつゝあり、今日の製造技術も数年ならずして変貌し去るものが少なくないであろう。すなわち、いちじるしく多数の難問題が蔵せられ、ここに一枚枚挙することが容易でないからである。又現在これらの多数の難問題が如何にして解決されようとしつゝあるか？ これ又簡単に答へ得られない問題である。

化学工業の歴史を顧るときに、その発展は実にその時代時代の難問題を解決することによつてもたらされたものであることを見出すことができよう。又その難問題を解決し得た経路は万古不變の鉄則ともいいうほど噴然たるものであつて、現代のわれわれに教える所が多い。

○

化学工業の歴史で最初の劃期的発展はソーダ工業の誕生にある。炭酸ソーダが羊毛、木綿の精練、石鹼の製造、硝子製造などにおびただしく需要せられ、天然ソーダや木灰の炭酸カリをもつては到底充足されなくなつたとき、如何にしてソーダ灰を製造するかは極めて重要かつ困難な問題であつた。時恰もナポレオン戦争でフランスは孤立し、天然ソーダの輸入が杜絶たので誠に真剣な難問題となつた。1775 年 フランス学士院は賞金をかけて食塩を原料とするソーダ灰の製造法を募集した。これに当選したのがニコラス・ルブランその人であつて、彼の案出した食塩→硫酸ソーダ→硫化石灰→炭酸ソーダの製造法は誠に輝く化学工業の金字塔である。しかしソーダ灰の需要が増加し、更に簡単なソーダ灰の製造法が切実に要求されるようになった。その頃製鉄工業が発展しそれに用いるコークス製造の副産物であるアムモニアの供給が容易となつたので、エルネスト・ソルベは食塩にアムモニアと炭酸ガスとを作用させ重曹をつくり煖焼してソーダ灰をうる方法について幾多の苦難に満ちた研究を経て、1866 年 日産 1.5t のソーダ灰の工業的製造に成功した。これが今日のソーダ灰工業の嚆矢である。

○

1832 年 化学者フリードリッヒ・ルンゲは恋人のフォークト嬢とベルリン郊外のとある町外れを散歩したとき、路傍の水溜りに真黒いドロドロした液体が一杯になつているのに出会つた。この薄気味の悪い漆黒の液面を眺めてフォークト嬢のルンゲに語つた言葉、「妾がか

りに貴方でしたら、このタールを一ぺんすつかり精密に検査して見ますわ。だつてあんな薄気味悪いですもの」こそは誠に合成染料工業の発端といわれている。

すなわちルンゲはその晩から寢食を忘れて前人未踏のコールタールの探求に入り、遂に石炭酸を初め酸 3 つと塩基 3 つとの存在を明かにし、1834 年「石炭乾溜の際における若干の産物について」なる論文を発表した。

この一篇こそはギーセンのリービッヒの門にあつオーグスト・ホフマンをしてコールタールの研究へと導き、遂にアニリンの発見より合成染料の製造工業を完遂させるに至つた。ホフマンはまずコールタールからこの塩基を分離する難問題に辛酸を嘗めた。漸くにして得られた塩基が如何なるものであるかを、元素分析や薬品との反応などから綿密に研究し、遂に天然インジゴを乾溜するか、又はアルカリと蒸溜するときに得られる塩基と同一物であることを明かにした。コールタール中のアニリンの量は比較的少い。更にホフマンはタール中に多量にベンゾールのあることを明かにし、それを原料とするアニリンの製造法の研究に入り、ニトロベンゾールを発生機の水素にて還元する工業的方法に成功した。

その後ホフマンは英国に招聘されロンドンのロイタルカレッジの化学教室を主宰し、アニリンの工業的応用の研究へと進めた。1856 年当時 15 歳の少年のウィリアム・パーキンがホフマンの命で硫酸アニリンを重クロム酸カリで酸化してキニンの合成を試みつゝあつた。ある日この黒い反応物を棄てその上に偶々アルコールを注いだところ、美しい堇色の染料が忽然として眼前に現われた。これは硫酸アニリン中に不純物として存在した硫酸トルイジンのためであつた。この偶然の出来事は化学者を刺激し、アニリンは一朝にして染料合成上の重要原料となり、試薬さえ新たにすれば必ず新しい染料が生まれ、各国に雨後の筍の如く多数の染料工場が簇出した。

○

合成染料工業の成立は、研究が全く予期外の結果を生じたいちじるしい例であり、更にさかのぼつて考えると 19 世紀後半において素晴らしい発展をとげた有機化学の基礎の上に築かれたのである。ことにドイツにおいて、教育と研究とを一体として新しい化学者の養成法を完成したユスタス・リービッヒ、尿素の合成で有機化学上著名なフリードリッヒ・ヴェーラー、有機構造論を確立したフリードリッヒ・ケクレなど偉大な化学者の輩出が

合成染料工業を生み出した温床となつたことは何人も否むことができない。

この染料合成は他面において多くの大化学工業を生み出す母体となつた。この意味においてホフマンのアニリンこそは化学工業上誠に重要な意義をもつものといわねばならぬ。ここに近代のほとんどすべての化学工業をつくり出したドイツの I.G. 染料会社が堅く結ばれていることを見逃すことはできない。

1865 年 ルードウィヒスハーフェンで合成染料工業に著手した一会社があつて、その名は Bodische-Anilin & Soda-Fabrik という極めて貧しい会社であつた。

その工場の従業員は僅かに 30 名にすぎなかつた。しかしホフマンやケクレの研究室より敏腕有為の化学者が集められた。卓越した技術者であるハインリッヒ・カローも又その一人であつた。当時ミュンヘン大学のアドルフバイヤーの研究室でカール・グレーベとカール・リーベルマンの 2 人は孜々としてコールタール中のアンストラセンから茜草の赤色染料アリザリンの合成法について研究しつゝあつた。カローはこの工業化に専心し、1872 年に至り軌道にのせることができた。

インジゴは 1866 年以来アドルフ・バイヤーによつて研究され、1883 年に至りその化学構造が明かにされた。このようにしてインジゴの合成へと真剣の努力がこの会社の若い化学者によつて捧げられた。すなわちルドルフ・クニエはその一人であつて、たまたま 1890 年チュウリッヒ大学のホイマンによるフェニルグリシナルボン酸よりインジゴの合成法の発見を利用し、彼はナフタリンからインジゴの工業的製造法を技術的に解決しようとした。この場合まずナフタリンよりアンスラニル酸の合成が難問題であつた。この工程として無水フタル酸→フタルイミド→アンスラニル酸ソーダ→アンスラニル酸の道が採られたが、工業的にはナフタリンの酸化剤として多量に発煙硫酸が必要であつた。従つてこの酸化の際副産する亜硫酸ガスを原料として発煙硫酸を得ることが工業的に見て極めて肝要な問題となつた。クリイエの 3 年間の研究は遂に結実し、ここに Bodische 会社によりインジゴの工業的合成が 1897 年高かに凱歌を上げた。同時に又接触式硫酸の工業的製造法が確立された。

このインジゴの合成は有機化学史上最大の研究であるが、又同時に近代化学工業に劃期的影響を与えたものである。この Bodische 会社の驚異的な精進の跡を見ると、幾多の重要な化学工業上の難問題が如何にして解決され、その結果が如何に驚歎すべき成功を勝ち得たかをわれわれは目のあたりに見るのである。

○

石炭乾溜のとき副生するコールタールが前述の通り新しい染料合成工業を生んだが、同時に副生するアムモニアも 1874 年頃から硫酸アムモニア(硫安)にかえられ、

漸次人造肥料としてチリー硝石と並んで用いられるようになった。

空気中には多量の窒素がある。これよりのアムモニア合成、すなわち空中窒素固定こそは窒素肥料の普及と共にますます切実にその必要が痛感されるに至つたのは当然である。

$N + H_2 \rightleftharpoons NH_3$ なる平衡において、この平衡に達するまでの時間を短縮するのに有効な触媒、アムモニアが高い濃度においても安定な温度、圧力などをまず明かにすることが必要である。この研究はフリッツ・ハーバーによつて実験的に、又ウォーター・ネルンストによつて熱力学的(理論的)にそれぞれ明かにされた。

ここにおいて Bodische 会社はハーバーと提携して、1908 年この工業化の研究に着手した。この難問題は卓越した技術者であるカール・ボッシュの指導の下に幾多の俊敏な技術者の力によつて遂に解決された。

大規模操業に適する廉価で、かつ被毒性の少い強力な活性をもつ触媒の探求はアルウィン・ミツタシュ等によつて行われた。種々の元素と化合物との組合せから成る 1000 有余の実験を経て今日用いられる磁性酸化鉄(Fe_3O_4)に活性剤として 2~6% のアルミナと助触媒として 0.2~0.6% の K_2O とを加えた触媒が完成した。又触媒毒の研究が進められ、S, P, O, 水蒸気, As, Te, CO などの微量成分の毒作用が明かにされて、この見地から原料ガスの精製法が研究された。

高温高压下で操作する反応装置の研究も極めて重要な問題である。本来高压の水素ガスは鋼鉄管壁を透過しやすく、かつ鉄中の炭素と結合し、メタンを生じて腐蝕ししばしば管を破壊する。F・ラップ等は研究の結果比較的犯されない低炭素の Cr-V-鋼で内張りした管を用いることによつて高压水素の透過を防いだ。

1913 年 Bodische 会社はオッパウに日産 5t の合成アムモニア工場を新設し操業を開始した。今日全世界で年間数千万 t に上る硫安肥料合成の基礎はでき上つたのである。われわれはここにも又化学工業上の難問題を見事に解決したドイツの化学工業技術者の根強い力と旺盛な研究精神とを看過することができないであろう。

○

世界における天然ゴムの産地はほとんどインドネシア(ジャバ、ボルネオ、スマトラなど)、仏領インドシナ、その他の南洋諸島地域に限られている。1910 年以來自動車工業の勃興によつてタイヤ原料用ゴムの需要は増大した。まず英国においてフーゼル油からゴムの合成が工業的に試みられたが、一片のゴムをも製出しないうちに工場が閉鎖した。

しかし「持たざる国」のゴム合成への熱望は年と共に強くなつた。たまたま 1914 年第一次世界大戦が勃発した。ドイツは痛烈なゴム飢饉におそわれた。かくして最

初の合成ゴム、ジメタルゴムがアセトンを原料としてつくられるジメチルブタジエンを重合して得られた。それらは蓄電池ケース、電機部分品、自動車タイヤ等の用途に供せられたが、高価で品質劣悪なため大戦終結と共に影をひそめた。

しかし I.G. 染料会社 (戦後 Bodische 会社その他の染料会社が合併したもの) の若い有機化学者達は優秀な合成ゴムの獲得に向つて真剣な努力を注いだ。かくしてアセチレンを原料とする合成ゴムを生み出すに至つた。1935 年「ドイツは石炭と石灰とからゴムを得ることに成功し、ゴムを持てる国となつた」とヒットラーによつてニュールンベルグのナチス大会で誇りに新しい合成ゴム、ブナ (Buna) の成功が発表された。世界の化学工業界は再びドイツの化学技術者の驚くべき力に驚嘆した。この難問題は如何にして解決されたか? I.G. 染料会社ではまず合成ゴムの原料として天然ゴムを構成するイソプレンを用いるときは、到底天然ゴム以上はもちろん、同等の品質の合成ゴムすら得られないことを発見した。かくしてイソプレンと同型のジオレフィン (二重二重結合をもつ) につき広汎な研究が行われ、最も簡単なブタジエン、 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ が最も適当した原料 (単量体) であることを明かにした。更にこのブタジエンの合成法として、当時主として合成醋酸の原料にすぎなかつたアセチレンを原料とし、アセトアルデヒド→アセトアルドール→ブチレングリコールを経てブタジエンの製造方法を完成した。このブナゴムは天然ゴムに比して耐摩耗性も、耐油性も一段とすぐれ極めて優秀なため更に天然ゴムよりも広い応用の途を見出した。

これより前、1928 年米国の E.I. du Pont 会社では非凡な有機化学者ウォーレス・ヒュム・カロザースが入社し、すでにユリウ・ニーランドによつて発明された方法でアセチレンより得られるモノビニルアセチレン、 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ に塩酸附加を行つてクロロフレンをつくり重合させて、これ又天然ゴムに優る合成ゴム、ネオプレン (Neoprene) の製造に 1932 年成功した。

かくしてアセチレンを原料とする 2 つの合成ゴムが工業的に成功し約 20 年にわたる有機化学技術者の努力は結実した。しかしドイツの化学技術はアセチレン化学工業の革新的な進展へと導いた。I.G. 染料会社ではウォーター・レップを指導者として高压下のアセチレンの化学反応に関する広汎な研究は着々として進められ、第 2 次世界大戦中アセチレンとフォルムアルデヒドとからの銅アセチリッドを触媒とするブチンジオールの合成は新しいアセチレン化学工業の核心をなすに至つた。ブチンジオール→ブチンジオール→テトラヒドロフラン→ブタジエンへと進む工程は、ここに又合成ゴム、ブナの新しい工業的方法となつたのである。

ここに又われわれはドイツの化学技術の根強い力と旺

盛な研究精神とを十二分に認めざるを得ない。

○

合成樹脂と合成ゴムとは正に兄弟ということができよう。更に合成繊維は合成樹脂から生れた子供であるといひ得る。アセチレン、エチレンを原料として多くのビニル系合成樹脂 (塩化ビニル、醋酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチロール、ビニルカーバゾール、ポリエチレンなど) が製造され可塑物、塗料より進んで合成繊維へと進展したからである。

人造繊維の歴史を顧ると、古来より貴重された絹糸を合成することを一応目標とした。1887 年仏国でシャルドンネ伯の発明した硝酸纖維素人絹はその発端をなし、今日隆昌のビスコース人絹及び醋酸人絹工業へと発展した。更にこれらの纖維素人絹よりも強力かつ耐水性の強い人造絹糸を製造しようとする気運が米国 E.I. du Pont 会社をして遂に 1937 年新合成繊維ナイロン (Nylon) を生みしめることとなつた。これは 1934 年以来カロザースが行つたジアミンとジカルボン酸との組合せによる高度重合体の研究に基礎をおくもので、石炭酸を原料としてアジピン酸 $\text{COOH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$ をつくりその一部から更にヘキサメチレンジアミン $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}_2$ をつくり、両者を縮合させ、次で重合させた合成樹脂を熔融紡糸法によつてつくつた。

ドイツの I.G. 染料会社では、カロザースの研究で重合しないと報告したカプロラクタム $\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CO}$ が少量の水その他の不純物の存在ではよく重合して立派な合成繊維の得られることを見出した。かくしてパーロン L (Perlon L) が生れ、次でわが国でも東洋レーヨン会社によりアミラン (Amilan) が製造されるに至つた。

カロザースは又フタル酸とエチレングリコールとのエステルにつき高融点の重合物を得なかつたが、その後英国の Calico Printers Association ではテレフタル酸 (2 つの COOH 基を P の位置にもつ) とエチレングリコールとの縮合によつて高融点のポリエステルを得、これから又立派な合成繊維を製造することに成功した。

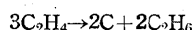
これらの合成繊維の歴史は、偉大な化学者カロザースの研究もなお多くの金塊を指間より知らず知らずのうちに見逃したことを示すもので、更に将来新しい合成繊維の出現がないことを保し難いであろう。

合成繊維は今や目標を一変して人造羊毛に向いつつある。米国の Carbide & Carbon 会社の Vinyon N 及び Dynel, E.I. Du Pont 会社の Orlon はその例であつて、いずれも原料としてアクリロニトリル $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CN}$ を一部又は全部用いる。これらの繊維は強度は低いが伸度が大きく羊毛とよく類似する。かくして合成繊維工業は、米国における有数の大化学工業会社の卓越した技術陣の精進によりいちじるしく躍進しつつある。

○

以上化学工業史上劃期的な発展の跡を概述した。しかしこれらの化学工業において重要な合成工程中には必ず接触化学反応を見出すことができる。この反応の生れた経路も又化学工業上の難問題解決の例として興味深い。

不世出の英雄ナポレオンはかつて仏国の科学者達に次の問を投出した。「液体の油と固体の脂との差異如何」並に「その一方を他の一方へ変化させる方法如何」。その内の前者は当時の碩学シエブルーによつて 1823 年に完全に説明されたが、後者は彼の 103 年にわたる長い生涯中に解決されなかつたのである。1897 年 ボール・サバチエはゼンダーレンと共に、あらかじめ水素ガスで酸化ニッケルを加熱して還元した金属ニッケル上にエチレンガスを通ずる実験を試みた。温度 300°C で反応が起ると炭素が析離することが観察されたが生成したガスは水素ガスではなかつた。すなわち $C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$ なる分解反応とは全く異なる反応がおこつたことを発見した。そのガスは正確に分析した結果、少量の水素を含むエタン、 C_2H_6 であることが判明した。すなわち次のような反応が還元ニッケル上で行われたこととなる。



この反応からエチレンの分解によつて生成した水素がエチレンに添加し、いわゆる水素添加 (Hydrogenation) が行われたと推論し、これに前人未知の還元ニッケルの接触作用を見出した。かくして油脂の水素添加によつて硬化油の製造がおこり、ナポレオンの提示した難問題も約 100 年の後に解決された。彼の接触反応の研究は 1912 年 La Catalyse en Chimie Organique の名著として近代有機合成工業の礎石となつたのである。

○

以上述べ来つて静かに化学工業における難問題解決法を考察すると、誠に興味深いものがある。

まず化学工業において問題となることは、対象を原料におくか、最終製品におくかである。前述のコールタールから染料の合成の如きはまず原料が問題となつた例であろう。コールタールの研究、アニリンの応用研究の如きはそれである。しかし更に進展してアリザリン、インジゴの合成に至れば、それらの最終製品を対象とした研究となつている。又合成ソーダ灰、合成硫酸、合成アムモニア、合成ゴム、合成繊維の研究はいずれも最終製品を目的としたものである。以上 2 つの問題についてその難易を比較すれば、後者すなわち最終製品を目的とする研究が如何に多難であつたかを知ることができる。

これらの多難を極めた難問題は多数の卓越した化学技術者の協同研究によつてのみ成就されうるので、多くの基礎的な研究があり、更に難問題の研究に邁進し得る人と設備とがあつたればこそである。今日の化学工業を築く上に最大の貢献をなしたドイツの I.G. 染料会社は、その設立に先立つこと 30 年前、ギーセンにリービ

ッヒが根を下した化学教室より生れた幾多の優秀学徒によつて初めてその偉業がなしとげられたのである。

19 世紀後半ドイツは化学界は多数の傑出した化学者を輩出し、オーグスト・ホフマンの如きは英国に招聘され有機化学の研究を指導した程である。しかるにドイツは和蘭よりヴァント・ホッフをベルリン大学へ、又露領リガよりフリードリッヒ・オストワルドをライプツヒ大学へ、それぞれ招いた。又他国の碩学に対し極めて礼を厚くして招聘の拳に出たことは枚挙に遑がない。瑞典のサブンテ・アーレニウスの如きもギーセン大学よりの招きを辞したといわれている。このようにすぐれた学者を進んで招聘するにつとめたけれども、外国から高価な技術を導入しようとはしなかつた。

人は技術をつくるけれども、技術は人をつくらない。導入した技術は固定されたものであるが人は更に偉大な技術を生み出す原動力となるのである。この道理が堅持されて、20 世紀における合成アムモニア、合成ゴムのような新しい化学工業はドイツに生れたのである。

更に世紀のドイツの化学工業の隆盛の基礎として、Kaiser Wilhelm Institute (現在の Max Planck Institute) を無視することはできない。1911 年ウィルヘルム 2 世の主唱の下に広く官民の協力によつて設立され、その 30 有余の研究所以は優秀な教授に専心研究の機会を与え若い有為な研究者を養成した。特に化学工業に関するものには、化学、物理化学及び電気化学、金属、繊維、珪酸塩、石炭、製鉄、皮革等のそれぞれの研究所がある。その規模の雄大なことは到底各国にその比を見ない。

香気高い花の咲くバラは適当な湿気と肥料とを与えなければ育ち得ない。このことは化学工業にのみ限らないが、他の工業に比して一層それが強く感ぜられる。

終戦後わが国においては驚くべき多数の大学が生れた。しかし雄大な規模をもつ研究所はほとんど一つも生れていない。戦時中の反動と見られて理工系の教育機関は足踏みの状態である。又民間会社の研究所の数はかなり増加したけれども、その規模は小さく、それらから劃期的な新化学工業の生まれることを直ちに期待することも困難であろう。

加うるにわが国化学工業界の通弊として、外国において工業的成功をした新工業に対しては万金を多とせずしてその技術の導入に努めるけれども、国内に新工業を生み出さんとする研究に対しては極めて冷淡なことである。このことはわが国人には新技術を生み出す能力のないものとの考が広く滲透しているためであろう。国民の無限の信頼をうけて卓越した指導者の下に、多数の有為の若い研究者が協力して一つの化学工業の建設に邁進するドイツ又は米国の研究機関の姿こそは誠に化学工業の難問題解決の捷徑であり、わが国においても大に倣うべきことではあるまいか。(1952・9・22)