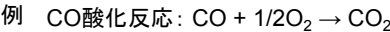


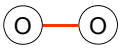
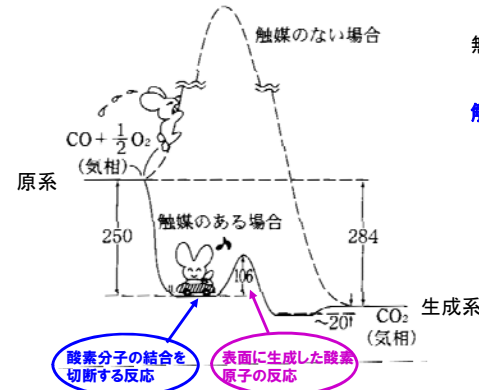
触媒作用のからくり

無触媒では反応が進行しないが、触媒によりエネルギー障壁の小さい素反応が組み合わされた新しい反応ルートが出現し、反応が進行する。



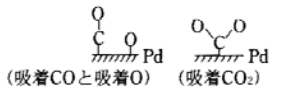
無触媒: 活性化エネルギーが極めて高いため、反応は進行しない

触媒の存在により反応が進行!



酸素分子の結合エネルギー: 約400kJ/mol

酸素分子の解離がパラジウム表面では容易に進行



触媒反応が起こるためには分子の吸着が重要!!

御園生誠、斉藤泰和共著 “触媒化学(丸善)”より引用

触媒の発見と歴史

このような現象のことを、1836年に Berzeliusがはじめて“触媒作用 (Catalysis)”と命名した。



図 2.2 ベルゼリウス, J.J. J.J. Berzelius (1779-1848)

“いくつかの単体や化合物、可溶性物質やまた不溶性の物質が、他の物質に対して化学親和力とは著しく異なった作用を示す性質をもつことがわかった。この作用は、物質を元素にまで分解したり、また元素の組み替えを行ったりするが、そのものは変化しない。このように現在まで未知であった新しい力は、有機物や無機物の持つ性質に共通のものである。この力は電気化学的な力とはまったく異なるもので、この力を触媒力(catalytic force)と名づける。そしてこの力によって物質を変化させることを、分析のanalysisにちなんで、触媒作用 catalysis ということにする。”

(Catalysisの語源はラテン語のKatalueiniに基づいてKatalusisという語であり、「原子と原子を解き放つ」という意味を持っている。)

触媒の発見と歴史



図 2.3 オストワルド, W. Wilhelm Ostwald (1853-1932)

近代的な触媒の概念を確立したのは、希釈律や硝酸製造法で著名なオストワルド。1901年にハンブルクで「触媒反応について」という題目で講演を行い、平衡論の立場から

「触媒は化学反応の速度を変化させるが、最後は生成物中に現れない物質である。そして触媒作用は理論化学の分野でも広く認識され、更に工業的にも極めて重要となるだろう。」

と触媒の定義を予言した。

(1909年に“アンモニア酸化Pt触媒(硝酸製造)、平衡、反応原理”に関してノーベル化学賞を受賞)

アンモニア合成触媒



反応圧力が高いほど、また反応温度を低くするほど、右のアンモニア濃度が大きくなる反応

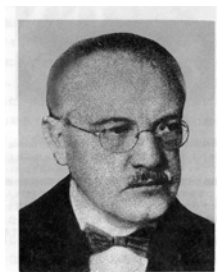


図 2.8 ボッシュ, C.
Carl Bosch (1874-1940)

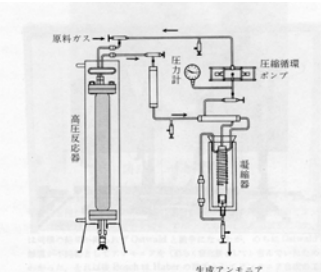


図 2.6 Haber らの用いたアンモニア合成用高圧循環反応装置の概要



図 2.5 ハーバー, F.
Fritz Haber (1868-1934)

BASF社のMittasch博士が中心になって、1919年までに10,000回の実験と4,000種以上の触媒がテストされた。その結果、アンモニア合成に極めて有効な $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ を含むいわゆる二重促進鉄触媒が開発された(1909年)。1912年2月に小型の装置がBASFのOppau工場に完成。1913年9月7日に日産10tの工場が建設された。

工業化に成功後の70余年を経た今日まで約10万種に及ぶ触媒が探索されたが二重促進鉄系の触媒に勝るものはない。

日本化学会編 “触媒 — その秘密を探る ”より引用 5

チグラー・ナッタ触媒



図 2.12 チグラー, K.
Karl Ziegler (1909-1973)



図 2.15 ナッタ, G.
Giulio Natta (1901-1979)

立体特異性を持った
重合触媒の開発

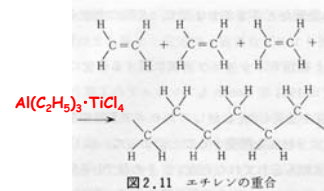


図 2.11 エチレンの重合

我々の生活に欠かすことのできないプラスチックや繊維などの高分子工業の発展に重大な寄与をもたらした

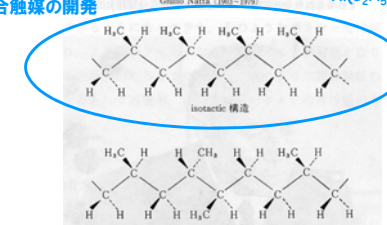


図 2.14 ポリプロピレンの立体構造

isotactic 構造では鎖中の炭素がすべて同じ立体構造をもっている。atactic 構造では不規則な構造をしている。

日本化学会編 “触媒 — その秘密を探る ”より引用 6

実用化されている触媒プロセス

年	プロセス	触媒	分野
1875	硫酸製造: $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	Pt, V_2O_5	化学工業
1877	Friedel-Crafts反応	AlCl_3	化学工業
1903	硝酸合成: $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Pt	化学工業
1913	アンモニア合成: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$	化学工業
1923	メタノール合成: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Cu/ZnO	化学工業
1930	Fischer-Tropsch合成: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow$ 炭化水素	Fe, Co	石油化学
1930年代	アルキル化	H_3PO_4 , H_2SO_4 など	石油化学
1940年頃まで	水素化	Raney Ni, Ni珪藻土	石油化学、食品
1936	石油の分解	天然白土, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	石油化学
1937	エチレン酸化: $\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	化学工業
1938	オキシプロセス(ヒドロホルミル化): アルケン + $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ アルデヒド	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	化学工業
1942	アルカンのアルキル化: $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{16}$	H_2SO_4 , HF	石油化学
1949	ナフサの接触改質	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	石油化学
1953	オレフィンの立体規則性重合	$\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$	石油化学
1959	ワッカー法: $\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$	石油化学
1959	アンモ酸化: $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Bi-Mo, Fe-Sb	石油化学
1960-	水添脱硫: $\text{R-S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{RH}_2$	CoMo/ Al_2O_3	石油化学、環境
1964-	石油の分解	ゼオライト	石油化学
1964-	オキシ塩素化: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CuCl_2 他	石油化学
1970-	自動車排ガス浄化	Pt, Rh, Pd	環境
1970-	NOx選択還元(排ガス脱硝): $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	環境
1977	イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸合成	ヘテロポリ酸	石油化学
1980-	酢酸合成(モンサント法): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Rh錯体	石油化学
1980-	形状選択性触媒反応(エチルベンゼン合成など)	ZSN-5他ゼオライト	石油化学
2003	気相ベックマン転位(シクロヘキサンノンオキシム $\rightarrow$ ϵ -カプロラクタム)	シリカライト-1	石油化学、環境

((社)日本セラミックス協会(編) 触媒材料より作成) 7

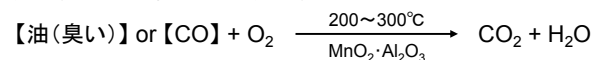
触媒はどのように使われているのか

エネルギー	- 燃料(ガソリン、灯油、重油など) - 燃料電池(電極、燃料合成) - 多様な原料(石炭、バイオマス)のクリーン燃料化 - 省エネルギー化学プロセス
物質・材料合成	- 高分子原料 - 高分子(合成繊維、プラスチック、合成ゴム) - 医薬・農業、溶剤、可塑性 - 塗料、写真感光剤、洗剤、化粧品、油脂 - リサイクルプロセス
環境／民生	- 大気(NO_x, SO_x, CO_2, フロン) 発電所、自動車、燃焼器具の燃焼排ガスの浄化(脱硫、脱硝) フロンの分解と代替品合成、脱臭 - 水: 排水処理(湿式酸化、光触媒) - 土 - グリーンプロセス(環境負荷の小さい合成プロセス)

御園生誠、齊藤泰和共著 “触媒化学(丸善)”より引用

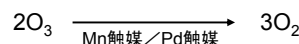
● 臭いのしない石油ストーブ・煙の出ないグリル

不完全燃焼により発生する臭いの元となる石油や完全燃焼しづらい油の主成分であるステアリン酸($C_{17}H_{35}COOH$)やオレイン酸($C_{17}H_{33}COOH$)などのカルボン酸、不完全燃焼生成物のCOを完全燃焼する。



● 空気清浄機・トイレの脱臭装置・たばこの分煙器など

オゾン酸化剤としたカビやウィルス、たばこの煙や臭いの元となる化学物質を酸化除去されているが、残存オゾンが人体に悪影響を及ぼす。そのオゾン分解するための触媒が搭載されている。



● 包装フィルム・冷蔵庫・青果倉庫など

野菜や果物から発生するエチレンガスの分解除去。例えば、光触媒を紺練した包装フィルム(エチレンの酸化分解)、パラジウム塩と銅を活性炭に担持した触媒(光触媒が作用しない環境での使用:パラジウムによりエチレンがアセトアルデヒドに分解され、活性炭に吸着)。

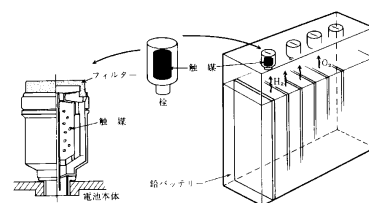
● 光触媒(酸化チタンが原料)

空気清浄機(臭い、細菌、バクテリアなどの酸化分解)、まな板や衛生陶器、抗菌シャツ(光触媒を繊維に編み込んだもの)、ガードレール(NO_x の除去)、防曇ミラー(光触媒作用による親水性/疎水性の変化)、建物建材(汚れ防止)



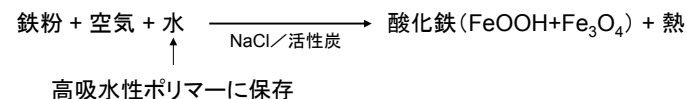
● 触媒栓式蓄電池(遮断器、非常灯などに使用)

蓄電時に水の電気分解が僅かに起こり、水分が徐々に減少。撥水処理されたパラジウム触媒により発生した水素と酸素が反応し、水に戻る。



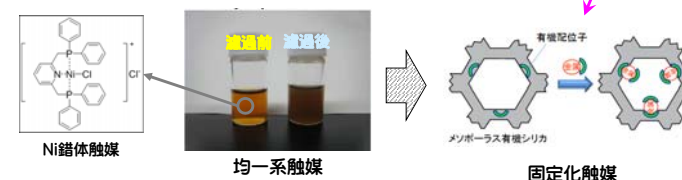
● 使い捨てカイロ

鉄が酸化されるとき発熱作用を利用するもので、触媒により発熱の程度やその持続時間を調節する。



比較項目	均一系触媒	不均一系触媒
特徴	触媒と反応物が両方とも同じ相で境界面がない場合	触媒相と反応相が異なる相を形成している場合
代表的な形	触媒と反応物が両方とも液体の場合 例えば、溶媒に可溶性金属錯体や水溶液中のイオン	触媒が固体で反応物が気体や液体の場合
反応温度	溶媒の沸点以下(多くは $200^\circ C$ 以下)	触媒の耐熱温度(室温 $\sim 1000^\circ C$)
触媒活性	低い	高い
選択性	高い	低い
触媒と生成物の分離	困難	容易
触媒の回収・再生	困難	容易

菊地英一ら共著「新しい触媒化学(三共出版)」より引用



ペレット状



(<http://www.sud-chemie-jp.com/ja/mind.shtml>)

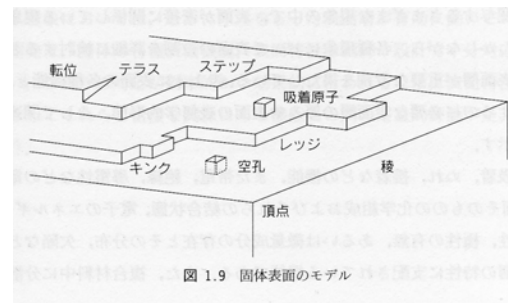
ハニカム(触媒自体を成型)



ハニカム(コージェライト・メタル支持体)



13



表面は酸化物や水酸化物、炭酸塩の薄い表面層を形成しているため、活性化処理により表面を露出させてやる。

- ★ 炭化水素のC-C結合の切断はキンクやステップなど配位不飽和度の高い表面ほど活性。
- ★ H-HやC-H系結合の切断は表面構造にはあまり依存しない。

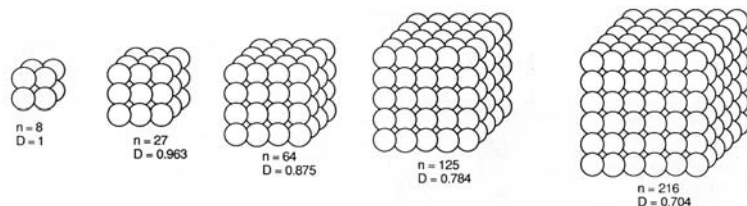
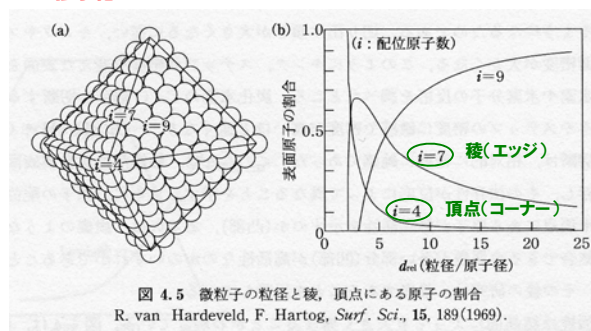
触媒活性が金属表面の構造に依存し、その依存性が反応によって異なる。

触媒表面には配位数の異なるサイトが存在する。ステップやコーナー、キンク、エッジなどに位置している表面原子の配位数は少ないので、不飽和結合性が高く(表面エネルギーが高い)、反応性に富んでいる。

配位不飽和サイトを表面に多く有する触媒の作製が必要

14

ナノ粒子化



15

【寿命】

実用上特に重要。
定義によると触媒は変化しないことになっているが、実際には使用中に次第に機能は低下し、新しい触媒への交換が必要になる。

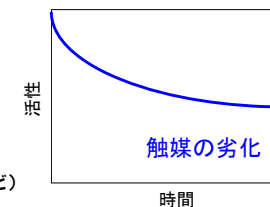
触媒反応が進行するためには、反応物質(気体)が触媒表面(固体)に吸着する必要がある。

吸着の効率を高めるために、高比表面積の触媒が開発・使用されている。
活性が高いが、高価な貴金属(Pt, Pd, Rhなど)が少量分散担持されている。

- 使用過程における触媒の凝集(シンタリング)
- 活性成分の飛散
- 炭素析出などによる活性点の被毒
- 粒子の摩耗などの物理的な破壊

活性劣化を防止するための技術開発が盛んに研究されている

- ★ 活性成分の担持状態の制御(細孔内担持、粒子内部での担持など)
- ★ 担体の選択(金属との相互作用)、添加物、合金化など



16