

触媒化学

廣伊富長編著

54.285
816.1

触媒化学

慶伊富長編著

34594/16

東京化学同人

けい い とみ なが
慶 伊 富 長

1920 年 北海道滝川市に生まれる
1945 年 九州大学理学部化学科 卒
現 東京工業大学工学部 教授
専 攻 反応速度論, 触媒化学
理 学 博 士

第 1 版 第 1 刷 1981 年 3 月 10 日 発行

触 媒 化 学

© 1981

編 著 者 慶 伊 富 長

発 行 者 植 木 厚

発 行 株式会社 東京化学同人
東京都文京区千石 3 丁目 36 番 7 号
電話 946-5311(代)・振替東京 3-84301

印 刷 中央印刷株式会社
製 本 株式会社 松岳社

Überlegt man, dass die Beschleunigung der Reaktionen durch katalytische Mittel ohne Aufwand von Energie, also in solchem Sinn gratis vor sich geht und dass in aller Technik, also auch in der chemischen, Zeit Geld ist, so sehen Sie, dass die systematische Benutzung katalytischer Hilfsmittel die tiefgehendsten Umwandlungen in der Technik erwarten lässt.

"Über Katalyse" (1901)

W. Ostwald (Leipzig)

堀内寿郎先生
斯波忠夫先生
に捧げる

序

本書は理工系大学学部，大学院の学生をおもな対象としてまとめた触媒化学の教科書である。もちろん，企業の化学技術者，研究者の方々にもお読みいただきたいと考えている。

触媒化学は触媒現象の体系的認識の科学であると同時に，化学技術の重要な基礎でもあることを忘れてはならない。このことは，科学としての触媒化学の内容に強く反映している。触媒化学が対象としている触媒は，ほとんど技術のなかから産まれたものであり，実用条件のもとで発揮されるその触媒作用に実用価値があるゆえに注目され，重要視される対象なのである。このような状況においては，与えられた触媒の理解に分析的・帰納的思考が有効強力であるが，新しい触媒や触媒反応を予見するためには総合的・演繹的思考が重要であろう。従来触媒化学体系は著しく物理化学的色彩をもっていた。現在でもこの傾向が強い。初期の体系化が分析的方法によってすすめられるほかはなかったからである。現在は有機化学，無機化学，錯体化学的方法の有効性が認識されている。これらは総合的視点を提供している。触媒化学体系のなかに，これらの総合的方法はまだ定着したとはいいがたいが，次第に定着してゆくと思われる。

本書ではこのような観点から触媒化学の現在の体系を解説しようと試みた。そのため，全体の触媒観についても個々の触媒作用についても，歴史的発展と論理的展開を跡づけるような記述を試みた。現在も発展しつつある学問に対するこのような試みは冒険である。しかし，わかってしまったことがどのようにしてわかったのかを明らかにすると同時に，まだわからないことを明らかにするために，あえてこのような記述を試みた。これから化学技術者，研究者になろうとする学生諸君に触媒についてのアンビシャスな興味をもってもらいたいからでもある。実に多くのことがわかってきたのであるが，それはまだ点と線ではないであろうか。触媒について

の未知の大地はほとんど未開のまま残っているのである。

本書は、かつて筆者の研究室で青年時代を過ごし、現在触媒研究の第一線で活躍している人達との共同著作である。20年間の東京工業大学教授生活を終えるに当たってこの共同作業が実ったことを筆者は無上の喜びとしている。なお、困難な編集に献身された東京化学同人の道脇光子氏に感謝する。

慶 伊 富 長

執筆 者

- 慶伊富長 東京工業大学工学部 教授, 理学博士
- 岩本一星 埼玉大学工学部 助教授, 工学博士
- 鵜野幾雄 塩野義製薬株式会社杭瀬工場, 工学修士
- 大倉一郎 東京工業大学工学部, 工学博士
- 大塚 潔 東京工業大学工学部, 工学博士
- 小野嘉夫* 東京工業大学工学部 助教授, 工学博士
- 門脇幸重 三菱油化株式会社中央研究所, 工学修士
- 金高純一 三菱油化株式会社技術開発研究所, 工学博士
- 金高節子 元東京工業大学工学部 勤務, 工学博士
- 加部八恵子 玉川大学農学部 助教授, 工学博士
- 川合知二 分子科学研究所, 理学博士
- 小原忠直 東燃石油化学株式会社中央研究所, 工学博士
- 鈴木 勲 宇都宮大学教育学部 助教授, 工学博士
- 仙洞田 洋子 元東京工業大学工学部 勤務
- 曾我雄* 東京工業大学資源化学研究所 助教授, 工学博士
- 高橋信夫 北見工業大学 助教授, 工学博士
- 土肥義治 東京工業大学工学部, 工学博士
- 富永秀光 大日本インキ株式会社千葉工場, 工学博士
- 難波征太郎 東京工業大学理学部, 工学博士
- 長谷部英雄 芝浦工業大学 教授, 工学博士
- 畠田 公 埼玉大学教育学部 講師, 工学博士
- 福住俊一 インディアナ大学化学科 研究員, 工学博士
- 本多卓也 東京工業大学工学部, 工学博士

松 田 常 雄	埼玉大学工学部 教授，工学博士
森 川 陽*	東京工業大学工学部 助教授，工学博士
吉 田 俊 久	埼玉大学教育学部 助教授，工学博士

(* 印は編集幹事)

触媒化学

目 次

1. 触媒化学通論	1
1・1 触媒と触媒化学	1
1・2 触媒概念の成立	2
1・3 触媒作用の表示と解釈の方法	6
1・4 触媒研究の進展	17
2. 均一系触媒反応	24
2・1 均一系触媒反応の特徴	24
2・2 酸・塩基触媒反応	25
2・3 遊離基反応	39
2・4 遷移金属錯体の触媒作用	56
2・5 酵素の触媒作用	84
2・6 溶媒効果	101
3. 不均一系触媒反応	112
3・1 不均一系触媒反応の特徴	112
3・2 吸着と固体表面の物理化学	113
3・3 不均一系触媒反応の速度論	162
3・4 触媒反応の動的研究法	185
3・5 不均一系触媒反応における自由エネルギー直線関係	198
3・6 不均一系触媒反応における物質と熱の移動	205
3・7 触媒作用における協同効果	221
3・8 触媒活性を決定する因子	236
3・9 固体酸と固体塩基	267
3・10 触媒反応における選択性	290

4. 代表的触媒反応とその機構	309
4・1 水素-重水素交換反応およびオルト水素-パラ水素転換反応	309
4・2 オレフィンの水素化	313
4・3 オレフィンの不均化	325
4・4 オレフィンの立体規則性重合	329
4・5 ヒドロホルミル化	343
4・6 アンモニア合成	351
4・7 Fischer-Tropsch 合成	365
4・8 クラッキング	371
4・9 芳香族のアルキル化, トランスアルキル化	377
4・10 炭化水素の酸化	382
5. 触媒の調製	406
5・1 金属触媒	406
5・2 担体	413
5・3 金属酸化物触媒	418
5・4 固定化錯体	428
6. 触媒基礎測定法	436
6・1 吸着測定	436
6・2 触媒表面の分光分析	467
6・3 触媒の電子顕微鏡観察	496
6・4 触媒反応速度測定法	500
6・5 固体酸・固体塩基の測定	518
索引	527

1

触媒化学通論

1・1 触媒と触媒化学

現代の化学工業は大量生産と高度の触媒利用という点で昔の化学工業と異なるといわれる¹⁾。かつて化学工業は軽工業に分類されていた。小規模、小資本によって実施されていたからである。現在の化学工業は、たとえば、ポリエチレン生産のように年数百万トンといった大規模な大量生産分野を含む。同時に、触媒というものを高度に利用した機動性をもつ重工業の一つである。石油あるいは石炭を原料として、あらゆる有用な物質をつくり出す化学工業の秘密は触媒を利用することにある。石油資源が枯渇しそうだといえば石炭を代用することを考える。そして、触媒を工夫して同様に有用な物質を生産する。きのう、ベンゼンが不足するといえばベンゼンを多く生産する方式（プロセス）を考え、きょう、トルエンが不足するといえばベンゼンをトルエンに変えるプロセスを稼動させる。このような化学工業の機動性という特徴を支えているものが触媒である。大工場でのみ触媒が使用されているのではない。身近にも実に多くの触媒が利用されているのである。白金カイトに使われている白金は触媒である。最近ヨーロッパを訪れると自動車の排ガスの悪臭がひどい。日本でも数年前までは同様であった。今日では、日本の自動車は排ガス規制合格車である。多くの自動車は排気ガス浄化装置を内蔵している。それらも触媒を充てんした装置なのである。動植物の生体内にも触媒が存在している。それらは酵素と呼ばれる物質である。

このように、化学工業の現代を特徴づけており、また身近にもみることのできる触媒

1) J. パナール著、鎮目恭夫訳、“歴史における化学”，みすず書房（1956）。

とは何であろうか。触媒とは化学反応を促進する物質である。その存在によって、はじめて生成する物質がある。多くのプラスチックがそれである。その存在によって、はじめて容易に実現する化学反応がある。自動車排ガス中の悪臭物質を除去する反応もその一つである。最もよく知られている例は、窒素ガスと水素ガスとからのアンモニアの生成であろう。高等学校の教科書にもあるように、鉄を共存させることによってはじめてアンモニアが生成する。この鉄のような働きをする物質を触媒と称する。

触媒がなぜそのような働きをするのかを明らかにしようとする学問分野を触媒化学と呼ぶ。

現在の触媒化学は歴史的に発展してきた体系である。この体系は、熱力学のように完結整備されてしまったものではなく、現在も発達しつつある未完成な体系である。未完成な体系は完成完結への多くの余地をもっている。現在の触媒化学は、“触媒に関する学問はまったくのアート（技術）の段階であり、確実な予測をなす一片の確実な基礎は存在しない”と酷評された段階に比べれば格段な進歩を遂げている。しかし現段階でも完成への余地はきわめて大きい。本書はこのような触媒化学の現状を明らかにしようとする意図で書かれている。体系の完成に向けて多くの研究がなされているが、それらの研究方法の有効性と限界を明らかにすることが重要だと思うからである。

1・2 触媒概念の成立

物質の触媒作用という概念をはじめて指摘したのは、J. J. Berzelius である。1836年のことである。

それまで触媒作用現象は数多く知られており、1597年 A. Libavius は著書“Alchymia”の中で触媒という表現を使っているという¹⁾。最初の化学工業の一つである硫酸製造工業についてみれば、鉛室法における二酸化窒素の利用も、硫黄ばい（焙）焼による硫酸製造に際し、少量の硝石を加えると硫酸の収率が向上するという1666年、N. Fevre と N. Lémery の発見²⁾までさかのぼることができよう。

過酸化水素の分解が固体粉末によって促進される現象は、1818年、L.-J. Thenard が見いだしている。J. W. Döbereiner が1823年に白金黒の存在で、常温空気中で水素が燃焼することを見いだしている。

1) 都築洋次郎, “化学史”, 朝倉書店 (1971).

2) 道野鶴松編, “化学技術史”, 朝倉書店 (1972).

1833年、E. Mitscherlich はアルコールからエーテルを得る反応における少量の硫酸の作用を“接触による分解と結合”と総称しているところから、この時期にすでに触媒の概念が形成されつつあったと思われる¹⁾。

当時、Berzelius は化学反応の原因を考察しており、原子は程度の差はあるが陰電気性をもつものと陽電気性をもつものとに分類され、化合物は陰性の原子と陽性の原子との親和力によって生成すると説明した。これが彼の電気化学的二元論である。ところが、接触するだけで反応が起こる現象はこの説明に包含されえない。そこで、接触物質に“Katalytische Kraft (触媒力)”という概念を与え、二元論にしたがう化学反応と区別したのである。κatalytos という語をはじめて用いたのは彼であった。以後、触媒反応に関する研究が盛んとなった。著名な有機化学者の J. F. von Liebig は、内容明示のない“触媒力”の使用に反対し、“触媒の原子振動が反応を起こさせる”という説を提唱した。そして触媒反応の研究者に“触媒の原子振動”によって反応を解決しようとする風潮が流行した。Wi. Ostwald は、テスト不可能な“原子振動”は研究の方向を誤ると論難した。そして彼は、現在でもほとんどそのまま容認されている触媒の定義を提案した²⁾。それは1901年、ハンブルグで行われた“触媒反応について”という講演の中でつぎのように述べられた³⁾。

Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.

すなわち“触媒とは、化学反応の最終生成物に現れることなく、その反応の速度を変化させる物質である”ということになる。この定義を示すにあたって、彼は化学熱力学的興味を行っている。すなわち、触媒は化学変化を起こさせるように自由エネルギーを供給するのではなく、変化を起こりやすくするだけであると考察している。理由は、触媒量と変化した物質の総量とは比例的でないからである。またある論文の触媒反応の定義に対する短評ではつぎのようにも述べている。すなわち、反応が終わったのちに触媒を取りだすことを考える。触媒を加えることによってエネルギーが消費されたとすれば、

1) 都築洋次郎, “化学史”, 朝倉書店 (1971)。

2) Wi. Ostwald, *Phys. Z.*, 3, 313 (1901). これより以前やや異なる表現で定義した [*Z. Phys. Chem.*, 15, 705 (1894)]. Catalysis, Contact Action に対し, “触媒作用”と訳語がつけられていた [東京化学会誌, 第4巻 (1883; 明 16)] が, 1902年, 池田菊苗の論文では“接触作用”が, 1909年, 大幸勇吉の論文では“触媒作用”が用いられている (池田, 大幸両教授ともライプツヒの Ostwald の研究室に留学した)。

3) Wi. Ostwald, *Phys. Z.*, 3, 313 (1901); *Nature*, 65, 522 (1902)。

取りだすときにはエネルギーが得られるはずであり、また逆も可能である。この触媒の出し入れによる変化も、全体としては自由エネルギーの減少するように起こらねばならない。したがって、触媒作用とは触媒が反応を起こす力をもっている、すなわち触媒が仕事をすると考えてはならない¹⁾。もしそうでなければ、触媒を取りだすと反応は逆もどりすることになる。これは事実でない。上に引用した定義の中で“最終生成物に現れることなく”と書かれた部分は、このエネルギー論に深くかかわっているのである。

化学反応は常に平衡に達するように起こり、平衡状態に達するともはや化学組成の変化は起こらない、というのが化学熱力学の重要な結論の一つであった。化学平衡は質量作用の法則によって記述され、質量作用の法則は化学量論式に現れた化学種のみの熱力学変数——分圧、濃度によって記述される。触媒は化学量論式に現れないのであるから、触媒の存在によって化学平衡は変わらないのである。

Ostwald が執拗に“触媒は化学平衡に影響を与えない”ことを強調したのは当時の状況に原因がある。“触媒の原子振動が反応物質に伝わることにより反応が起こる”という Liebig の原子振動説が“化学平衡にある系に触媒を加えれば反応が起こる”といった誤解を招くことを批判する点に Ostwald の眼目があったからである。Ostwald の定義は、“反応を変えることによるのではなく、反応の平衡を移動させることによるのではなく、反応の速度に影響を与える物質”と表現してもよい。いずれにしても、Ostwald の定義は、平衡を移動させたり、反応自体を変えることによって速度が変化する場合を排除することによって当時の混乱を收拾しようとする目的をもっていた。固体の硝酸銀と固体の食塩を混合してもすぐに塩化銀が生成することはないが、固体混合系に水を加えれば塩化銀が容易に得られる。この場合に水は触媒でないことは自明であろう。固体混合系での塩化銀生成は固相反応であり、水溶液での塩化銀沈殿は溶液反応である。両者は平衡が異なり、したがって反応が異なる（反応の熱力学的定義——§1・3・2を見よ）。さらに、Ostwald が論じたように、溶液反応において溶媒を変えることによる反応速度の違いが平衡をずらすことによる場合を溶媒効果と呼び触媒の効果とはみない。反応系の温度を上げれば反応速度は増大するが、温度が変わることは平衡を移動させる。しかし、平衡と速度への温度効果は一般に等しくなく、加熱は平衡を移動させる以上に速度に影響を与える。この点で熱は触媒的作用を呈しうが、Ostwald は Berzelius と

1) W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 15, 705 (1894).

同様に触媒を物質であると規定し熱を排除している。このように、Ostwald の定義は Berzelius の触媒力の範囲を明確にしたという役割を果たしたものである。

さて、Ostwald は触媒概念の内容については、定義にしたがい反応速度論的研究により今後明らかにすべきであると述べてつも、若干の考察を加えている。それは、当時の知識から触媒作用を、1) 過飽和状態の解消、2) 均一系における触媒作用、3) 不均一系触媒作用、4) 酵素作用、の4種類に分類したことである。1) は過飽和溶液の沈殿を誘起する添加微小粉末の作用である。過飽和状態は準安定状態であるが熱力学的平衡状態ではない。添加粉末が触媒として働き平衡状態となる。2) と3) は反応の起こる場所による分類、4) は両者の中間状態である。これらの分類は現在でも生きている。

さて、現在でも Ostwald の定義はそのままで有効であるとすべきか、それとも新しい知見によって修正されたとすべきか、いずれであろうか。もし、現在でもそのままで有効であるとするならば、1901 年から 80 年もの間、何らの科学的発展も触媒についてなかったことになる。定義を変更してゆくことは科学発展の経路だからである。

触媒作用が次第に明らかになるにつれ Ostwald の定義した触媒の内容が豊富になった。そして、それが定義自身にも影響するようになった。たとえば、低密度ポリエチレン製造の高圧プロセスでは微量の酸素を促進剤として使用する。多くのラジカル重合においては開始剤を使用する。これらは触媒と呼ばれていないが、系内においてラジカルをつくりラジカル重合を進行させる。促進剤や開始剤から生成したラジカルは、消滅してしまうまで多くの重合を行うから、その作用は Ostwald の定義に合致する触媒作用である。“触媒作用を示す物質を触媒と呼ぶ”ならばラジカルは触媒であるが、その母体の促進剤や開始剤そのものは触媒とはいえない。だからといって、促進剤や開始剤が触媒作用に無縁ではないのである。同様の例は他にもある。酸化モリブデンは石油の脱硫に用いられているが、系内では硫化モリブデンとして働いている。チグラ-触媒は、たとえば四塩化チタンと有機アルミニウム混合物であり、系内で触媒として働いているのは両者から生成した錯体であると信じられている。したがって、現在では“触媒作用”を呈する物質、すなわち触媒とそれを生成する母体との区別が必要である。その母体は触媒ではないとしてしまうと、多くの触媒作用や触媒が触媒化学の対象から脱落してしまう。Ostwald の定義のうち触媒作用の定義は現在でも修正する必要があるまい。しかし、“反応の前後で変化してはならない”という条件を触媒物質に課してはならない。実際の反応においてまったく変化しない触媒などは存在しないのである。副反