

54.285
760
=7

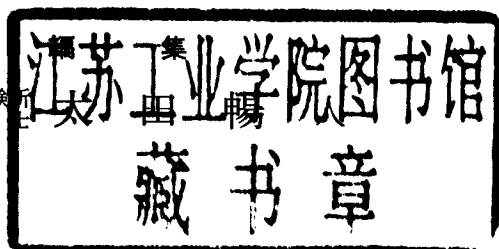
触媒工学講座 7

触媒学会 編集

触媒反応(2)

—酸化・脱水素・分解—

東京工業試験所
工学博士



(2K579/32)

2K579/19

株式会社

地 13651書3 館

東京・牛込

触媒工学講座 7

触媒反応(2)酸化・脱水素・分解

昭和39年9月30日 発行

編集代表者 太田 暢 人
発行者 株式会社 地人書館
代表者 上條 勇
印刷 新日本印刷
株式会社
製本 富士製本株式会社

発行所 株式会社 地人書館

東京都新宿区牛込中町15

電話 (260) 8863・8864

振替口座 東京1532番

『触媒工学講座』

発刊の趣旨および編集方針

刊行委員長 斯波忠夫
東京工業大学教授

趣 旨

化学工業は、これをひと口にえば、物質にその組成変換と状態変化とを起させることを手段とする人類の大きな営みである。この物質変換をできる限り効果的に行なわせるために触媒が用いられている。しかし、触媒はその促進する反応の種類に対して特異性が著しいために、現用の触媒が見出されるまでには半世紀以上にわたる努力が払われてきた。その間、集積された貴重な知識と関連分野の学問の進歩とを背景として、よりよい触媒を見出す方法の研究が行なわれ、より効果的にその目的が達せられるようになったとはいえ、各方面の進歩が急速であったために、研究者の対象とする学問分野は比較的狭い範囲に局限される傾向があり、また表現形式もまちまちで、全容を把握することは容易でなく、またその成果を実際に有効適切に利用することは甚だ困難である。この問題解決の一方法として昭和33年に「触媒懇談会」が誕生し、さらに昭和39年春には「触媒学会」に発展、拡大強化され、各方面の技術者、研究者らが共通の場をもつことになった。その成果のひとつとして知識の集積ならびに関連分野の進歩を取入れ、これらを体系付けることが共通した念願として盛上ってきたのである。この講座刊行の必然性はこの点に由来するのであって、その目的は触媒学会のそれと完全に一致するもので、化学工業発展の有力な布石とすることにある。

編 集 方 針

この講座刊行の主旨に鑑み、触媒に関する学術の基礎的分野と触媒を実際使用する分野との結付けを主眼として、実際面に重点をおいて基礎理論を解説するとともに、工業技術的ならびに研究技術的内容をも取入れ、研究者、工場技術者および大学院学生等が理解し、発展の資とするにふさわしい内容とすることを目標とする。記述に当っては新規の構想を重んじ既刊書の模倣は極力避ける。巻数は便覧を含めて10とし、その構成は次のようにする。

第1巻と第2巻は基礎理論の解説に当て、前者は反応速度論を、後者は触媒の物理的性質と活性との関係をそれぞれ取扱う。第3巻では反応工学の立場からの触媒反応における物質および熱変動、反応装置設計等について説明する。第4巻と第5巻とは基礎測定に関する部分で、物理的測定法、触媒調整法ならびに触媒活性試験法等を解説する。第6巻から第9巻までは反応を主体とし、代表例について詳細に各論的に説明することにして水素化、酸化、脱水素、分解、重合その他諸反応を取上げる。第10巻は触媒をその主要成分によって分類して説明する部分で、第6～9巻と経緯の関係にあって理解ならびに新しいアイディアの温床とすることを目標として書く。

序

触媒工学講座の第 6～9 巻においては、主要な触媒反応がとりあげられているが、この講座の第 7 巻である本書では、「酸化、脱水素および分解」の 3 種の反応について、どのような触媒がどのような反応にどのように用いられるか、とくに反応の種類と触媒の選択性の関係はどうか、触媒の作用機構はどのようなものかなどについて最新の資料に基づいた解説が行なわれた。さらに各章とも読者に単なるデータを提供するのではなく、知識や思考の基礎になるものを提供すべく努力がはらわれた。

「酸化」では、最も重要な空気酸化のみをとり上げ、気相接触酸化、アンモオキシディション、液相酸化などについて述べられた。最も安価な酸化剤である空気が、触媒の進歩により、合成化学上の酸化剤としてかなり自由につかいこなせるようになり、特に最近石油化学工業におけるその応用は目ざましいものがある。「脱水素」は、重合体モノマーであるオレフィン類の製造法として、工業的に今後ますます重要性を増すと考えられるが、本書ではさらに広く炭化水素以外の脱水素、脱水素縮合についても述べられた。「分解」は主として炭化水素の炭素結合の切断反応と、その近縁反応である異性化、不均化、さらに改質反応など石油精製工業や石油化学工業において重要な反応を中心としてまとめられた。

合成化学における技術の進歩はめまぐるしいほどであるが、石油化学を中心とした触媒反応の利用がその中心をなしている。本書でとり扱った単位反応もその中心の一つである。本書がこの分野——数多くの新しい触媒反応が今後の開発をまっているであろうこの分野——の技術の発達に役立つならば大変幸せである。

この編集企画に賛同され、多忙のところ快よく就筆いただいた著者の方々に厚く御礼申しあげる。

1964 年 9 月

太 田 暢 人

第7卷 触媒反応(2)酸化・脱水素・分解

執筆者

所 属	氏 名	担当項
京 都 大 学 (工)	多 羅 間 公 雄	1.1.1~2
東京工業大学 (資源研)	越 後 谷 悦 郎	1.1.3(A)(B)(C)
東 京 工 業 試 験 所	石 川 敏 夫	1.1 1.1.3(D)
東 京 大 学 (工)	米 田 幸 夫	
日本触媒化学工業 (株)	小 田 憲 三	
東 京 工 業 試 験 所	太 田 暢 人	1.2 1.2.1~3, 1.2.5
東京工業大学 (工)	斯 波 忠 夫	
協和醗酵工業 (株)	星 合 和 夫	2.1
協和醗酵工業 (株)	工 藤 士 郎	2.2, 2.3
東京工業大学 (工)	尾 崎 萃	3.1
大 協 石 油 (株)	飯 島 弘 一 郎	3.2
北海道工業開発 (試)	雨 宮 登 三	3.3
大協和石油化学 (株)	池 辺 清	3.4

目 次

1. 酸 化

1・1 気相接触酸化	1
1・1・1 酸化触媒概説	1
1・1・2 無機化合物の酸化	21
1・1・3 脂肪族化合物の酸化	43
1・1・4 芳香族炭化水素の気相酸化	80
1・2 液 相 酸 化	121
1・2・1 自動酸化における触媒	121
1・2・2 脂肪族化合物の自動酸化と触媒	138
1・2・3 芳香族化合物の自動酸化と触媒	144
1・2・4 オレフィンの液相酸化	151
1・2・5 Dow 法フェノール合成	166

2. 脱 水 素

2・1 炭化水素の脱水素	170
2・1・1 パラフィン系炭化水素の脱水素	170
2・1・2 ナフテン系炭化水素の脱水素	196
2・1・3 芳香族系炭化水素の脱水素	200
2・2 アルコールその他の脱水素	209
2・2・1 アルコールの脱水素	209
2・2・2 その他	232
2・3 脱水素縮合	238

3. 分 解

3・1 クラッキング	245
3・1・1 クラッキング	245

2 目 次

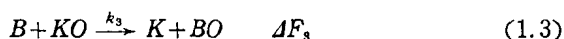
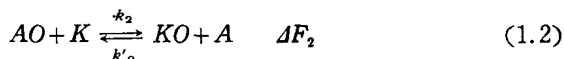
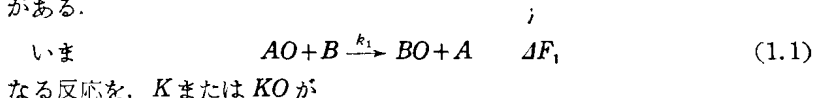
3・1・2	純炭化水素の接触分解反応	246
3・1・3	クラッキングにおける副反応	251
3・1・4	分解触媒	255
3・1・5	反応機構の研究	259
3・1・6	カルボニウムイオン機構	266
3・1・7	クラッキング反応の諸条件	272
3・2	水素化分解(Hydrocracking)	280
3・3	アルキル芳香族の異性化	288
3・3・1	熱的異性化	289
3・3・2	接触異性化	289
3・3・3	工業的利用	302
3・4	接触リホーミング	
3・4・1	はしがき	305
3・4・2	オクタン価向上の諸反応	306
3・4・3	リホーミング触媒の2元機能と リホーミング反応	310
3・4・4	工業的リホーミング法	321
索 引		323

1. 酸 化

1.1 気相接触酸化

1.1.1 酸化触媒概説

(A) 酸化触媒のそなえるべき性能 酸化反応の触媒に限らず一般的に、ある物質が触媒として働くには、当然それがそなえていなければならない性能がある。



のような機構で促進する、すなわち、 K または KO が(1.1)式なる反応の触媒となるためには、(1.2)、(1.3)式の各反応過程が平衡論的にも、速度論的にもスムーズに正方向に進行しうることが必要である。(k は速度定数、 ΔF は自由エネルギー変化)。

それにはまず平衡論的に各反応に伴う自由エネルギー変化 ΔF がいずれも負であるか、正であっても小さい値でなければならない。すなわち AO 、 BO 、 KO それぞれの生成自由エネルギーを ΔF_{fAO} 、 ΔF_{fBO} 、 ΔF_{fKO} とすれば、これらの間には

$$\Delta F_1 = \Delta F_{fBO} - \Delta F_{fAO} < 0 \quad \text{または} \quad \rightleftharpoons 0$$

$$\Delta F_2 = \Delta F_{fKO} - \Delta F_{fAO} < 0 \quad \text{または} \quad \rightleftharpoons 0$$

$$\Delta F_3 = \Delta F_{fBO} - \Delta F_{fKO} < 0 \quad \text{または} \quad \rightleftharpoons 0$$

なる関係が成立するから、図 1.1 に示したように ΔF_{fKO} が ΔF_{fAO} と ΔF_{fBO}

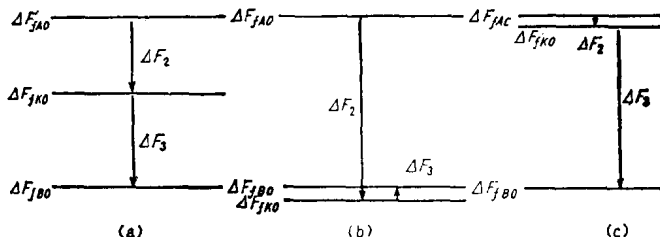


図 1.1

の間にあるか、いずれか一方に近い値でなければならない。これは K または KO が触媒としての働きをするための必要条件の一つである。

次に速度論的な立場から考えると、この全反応の速度 r は

$$r = k_1[AO][B] + k_3[B][KO]$$

で与えられ、 KO の濃度 $[KO]$ に定常仮定を適用すると

$$[KO] = \frac{k_2[AO][K]}{k_3[B] + k_2'[A]}$$

であるから

$$r = k_1[AO][B] + k_3[B] \frac{k_2[AO][K]}{k_3[B] + k_2'[A]}$$

となる。したがって $[AO], [B]$ に対する 2 次速度定数を k とおけば

$$k = \frac{r}{[AO][B]} = k_1 + k_3 \frac{k_2[K]}{k_3[B] + k_2'[A]}$$

ここで $k_3[B] \gg k_2'[A]$ のときは

$$k \doteq k_1 + k_2 \frac{[K]}{[B]} \quad ((1.2) \text{ 過程律速}) \quad (1.4)$$

$k_2'[A] \gg k_3[B]$ のときは

$$k \doteq k_1 + k_3 K \frac{[K]}{[A]} \doteq k_1 + k_3 \frac{[KO]}{[AO]} \quad ((1.3) \text{ 過程律速}) \quad (1.5)$$

$$(K = k_2/k_2')$$

となり、いずれの場合にも右辺第 1 項の無触媒のときの速度定数 $k_1^{(1)}$ に比し、第 2 項が大でなければならない。これが K または KO が触媒となるための速度論的な意味からの必要条件である。普通触媒の量は反応物の量に比し少ないから、 $[K]/[B]$ あるいは $[KO]/[AO]$ は 1 よりきわめて小である。したがって k_2 あるいは k_3 は k_1 より非常に大きい値でなければならない。

さて反応速度定数は一般に

$$k = Ae^{-E/RT}$$

のように Arrhenius 式でその内容があらわされ、頻度因子 A が大きいほど、活性化エネルギー E が小なるほど速度定数 k が大であるが、どちらかといえば E の影響の方が支配的である場合が多い。

いわゆる Polanyi 則²⁾により、同種の反応の間では活性化エネルギー E とその反応の反応熱 q (ΔH の絶対値) との間には、吸熱反応では

$$E = C + \alpha q \quad (C \text{ は一定値, } 0 < \alpha < 1)$$

1) k_1 は必ずしも単一反応過程の速度定数ではなく、複雑な機構の反応の全反応速度定数であることが多い。

2) M. G. EVANS, M. POLANYI: *Trans. Faraday Soc.*, 34, 11 (1939)

なる関係があり、吸熱量が大なるほど反応速度はおそく、これの逆反応である発熱反応では、その活性化エネルギーを E' とすると

$$E' = E - q$$

なる関係があるから

$$E' = C - \beta q \quad (\beta = 1 - \alpha, \quad 0 < \beta < 1)$$

となり、発熱量 q が大なるほど反応速度が速いことになる。このような経験則が成立する反応例を表 1.1¹⁾ に示しておく。

表 1.1 活性化エネルギー E と反応熱 q との関係

反	応	関係式 (kcal/mol 単位)
ラジカル置換反応	(発熱)	$E = 11.5 - 0.25q$
$R \cdot XY \rightleftharpoons RY + X \cdot$	(吸熱)	$E = 11.5 + 0.75q$
ラジカル付加反応		
$R \cdot + C \equiv C \longrightarrow \cdot C - CR$		$E = 10 - 0.23q$
キノンとヒドラゾン化合物の酸化還元反応		$E = C - 0.5q$
エステル化反応		$E = 16 - q$

この関係を前述の触媒反応に適用すると、次のようなことがいえる。反応に伴うポテンシャルエネルギー変化の様子が図 1.2 に示したようであると、(1.2)式の過程の活性化エネルギー E_2 はその反応熱(発熱) q_2 が大なるほど小で、 h_2 が大となる。(1.3)式の方では $q_2 + q_3 = q_1$ で q_1 が一定値であるか

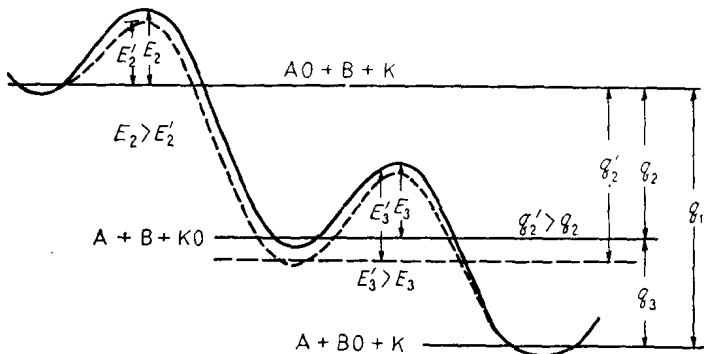


図 1.2

ら q_2 が大になると q_3 はそれだけ小となり、この過程の活性化エネルギー E_3 は逆に大となる。したがって h_3 は小となる。(1.4), (1.5)両式において $[K]/[B]$, $[KO]/[AO]$ が等しい条件で反応速度を比較すると、(1.4)式の(1.2)過程律速、すなわち、 $E_2 > E_3$ の範囲では q_2 が大なるほど全反応速度が大となり、

1) N. N. SEMENOV: "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity" 1.2 (Pergamon Press) (1958)

(1.5)式の(1.3)過程律速、 $E_3 > E_2$ の範囲では q_2 が小なるほど(q_3 が大なるほど)全反応速度が大となるのであって、 q_2 と q_3 とが共に適当に大きい値であるとき、すなわち、 $q_2 = q_3 = \frac{1}{2}q_1$ のとき全反応速度が最も大になるといえる。

BALANDIN¹⁾はこのような考えにもとずき触媒の選択、改良を行なう方法を提唱している。経験的に同種類の反応では自由エネルギー変化の大小が、反応熱の大小と平行関係にあることが多い²⁾ので、その場合は、上述の反応熱と活性化エネルギーの関係は自由エネルギー変化と活性化エネルギーの関係にも同様にあてはめることができる。

もちろん、上述のような簡単な関係がどのような反応にでも適用できるわけではなく、たとえば金属イオン間の電子移行反応のように、トンネル効果により活性化エネルギーの障壁を越えることなく、反応が起こりうるような場合には、出発系、生成系の間でトンネル効果を起こしやすいよう両ポテンシャルエネルギーの間に余り大きい差がない方が速い。この場合は図1.1の(b),(c)に示したエネルギー関係にあることが多い。さて実際問題として反応速度と平衡との関係は頻度因子 A の問題をも含めてさらに複雑であり、上述のような取り扱いを適用するに際しては充分注意しなければならないが、表1.2に示した

表 1.2 活性化エネルギー E と頻度因子 A との関係

反応の種類	E kcal/mol	$\log A^*)$	$\log A$ と E の関係式	備 考
1. 転位、異性化反応	10~65	2~16	$\log A = 0.25E$ (分子) $\log A = 0.5E$ (イオン)	ラジカル反応 $\log A = 13$
2. 分解反応	20~80	9~16	$\log A = 0.75 + 0.085E$ (分子) $\log A = 0.75 + 0.18E$ (イオン)	
3. 脱離反応	15~30	6~16	$\log A = 0.75E - 4$	
4. 加溶媒分解、エステル化反応	10~30	2~16	$\log A = 0.5E$	
5. 置換反応	10~25	4~13	$\log A = 0.75E - 4$	ラジカル反応 $\log A = 11$
6. 付加反応	0~30	0~16	$\log A = 0.25E$ (分子) $\log A = 0.5E$ (イオン)	ラジカル反応 $\log A = 11 - f$ $f \approx 3 \sim 5$
7. 酸化反応	10~30	5~15	$\log A = 0.5E$	

*) A の単位、1次のとき sec^{-1} 、2次のとき $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

反応例では頻度因子 A と活性化エネルギー E の間にも比較的簡単な直線関係が成立する³⁾

さて前掲の AO, BO, KO がそれぞれ A, B, K の酸化状態を示すものとすれば、上述の論議がそのまま酸化触媒に適用しうるのであって、酸化反応の触媒

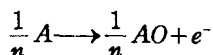
1) A. A. BALANDIN: "Advances in Catalysis" 10, 96 (Academic Press) (1958)

2) たとえば田中茂一、田丸謙二: 触媒, 4, 324 (1962)

3) 久保田利秋(京府大)の計算による。

としては K あるいは KO のようにそれ自身容易に酸化、還元されやすいものが望ましいのであって、実用されている触媒の多くはこのような性能をそなえている。

酸化反応はイオン反応的には電子移行反応として取り扱われ、電子を受容するもの (Electron acceptor) が酸化剤、電子を供与するもの (Electron donor) が還元剤であると定義されている。この場合、酸化反応の起こり易さ (平衡論的) の尺度として酸化還元電位 (Oxidation-reduction potential) が用いられることはよく知られている通りである。この酸化還元電位 (E°) は自由エネルギー変化を電位差で表現したもので、 $A \rightarrow AO$ なる酸化還元対の酸化還元電位 E_A° は



なる半反応 (Half reaction) の自由エネルギー変化 ΔF_A° とつぎの関係にある。

$$E_A^\circ = -\Delta F_A^\circ / F$$

(F は Faraday 23,060 cal/vol·eq)

E_A° が大なる正值であるほど、還元状態 A の還元力が大、逆に酸化状態 AO の酸化力が弱いことをあらわす。



なる酸化還元反応は、 $A \rightarrow AO + ne^-$ 、 $B \rightarrow BO + ne^-$ なる二つの半反応の組合されたもので、この反応の酸化還元電位 E° は

$$E^\circ = E_B^\circ - E_A^\circ = -\frac{\Delta F^\circ}{nF}$$

で与えられ、 $E_B^\circ > E_A^\circ$ すなわち、 B の還元力が A のそれより強いほどこの反応の平衡が右にかたよることはいうまでもない^{*)}。

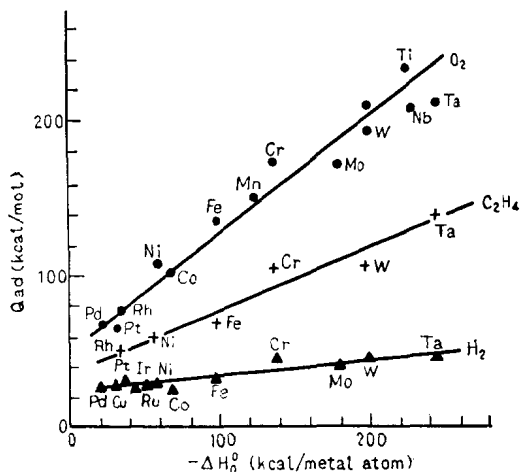
本章で取り扱う酸素酸化 (空気酸化) 反応も反応点における電子密度の反応に伴う増減を考慮すれば、上の電子移行による酸化還元反応の場合と同様に、反応点の電子密度が減少すれば、そこが酸化されたと考えることができる。たとえば、はなはだ定性的な説明であるが、炭化水素の $C-H$ 結合が $C-O$ 結合に変化すると、各原子の電気陰性度が $H < O < C$ の順に大となることから、この C の電子密度は酸化反応によって低下することになる。このように電子密度の増減を目安として酸化反応の起こり易さとか、酸化される場所などを推定することもできる¹⁾。

以上の論議は反応が均一系、不均一系のいずれであるかを問わず一般的に適

*) 酸化還元電位の値は、W. M. LATIMER: "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", (Prentice-Hall, Inc.) 1952; G. CHARLOT: "Selected Constants Oxidation-Reduction Potentials", (Pergamon Press) 1958. 寄参照。

1) cf. L. S. LEVIT: *J. Org. Chem.*, 20, 1207 (1955)

用されるのであるが、不均一系すなわち、固体触媒を用いる酸化反応のような場合には、さきに K あるいは KO で表わしたものの内容が問題となる。それは酸化反応中固体触媒全体が酸化されたり、還元されたりすることは稀であって、多くの場合は固体の表面においてのみ酸化還元、吸着脱離が起こるのであるから、この直接反応に関与する反応点なり、吸着点が K あるいは KO に対応するものである。したがってこれらの反応熱とか吸着熱を適確に判定することははなはだ困難なことである。しかしこれらの値を推定しようとする試みは、既に種々行なわれており、たとえば田丸⁹⁾らは最近金属に対する各種ガスの吸着熱と金属酸化物の生成熱との間に図 1.3 のような非常に簡単な相関関係があることを認めている。この場合、金属酸化物の生成熱として



ΔH_f° : 1 金属原子当たりの金属酸化物生成熱。 Q_{ad} : 吸着熱

図 1.3 酸化反応熱と吸着熱の関係

金属原子当たりの生成熱を採用することによって表面化合物の生成(化学吸着)熱であるという特殊性を与えているが固体酸化触媒の適否を考察するに当たっても、このような考慮の下に触媒の酸化還元反応熱を取り扱うことが必要である。

(B) 酸化触媒の代表例 主な酸化反応について実際どのような触媒が用いられているかを示したのが表 1.3 である。同一の反応についてもいろいろな触媒が用いられるが、表には最もポピュラーなものだけをあげた。

表 1.3 酸化触媒例

反 応	触媒, 反応条件
均一系 $SO_2 \rightarrow SO_3$ $CH_4 \rightarrow HCHO$ $i-C_4H_{10} \rightarrow (CH_3)_3CO_2H$	NO , $\sim 100^\circ C$ NO , $\sim 600^\circ C$ HBr , $160^\circ C$
$NH_3 \rightarrow NO$ $\searrow$ N_2O	$Pt-Rh$ 網, $800^\circ C$ $MnO_2-Bi_2O_3$, $400^\circ C$

1) cf. W. M. H. SACHTLER, L. L. V. REIJEN: 触媒, 4, 147 (1952)

2) 田中慶一, 田丸謙二: 触媒, 4, 328 (1962)

不 均 一 系	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	Pt, 400~550°C
	$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-ケイソウ土}$, 450°C
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	ホブカライト ($\text{MnO}_2, \text{CuO}, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}$), 室温
	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, 400°C
	$\searrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$, 250~280°C, 1~15atm
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{アクロレイン}$	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$, (液相) ~100°C, ~5atm
		$\text{Cu}_2\text{O-SeO}$, 230~300°C
		リンモリブデン酸ビスマス-SiO ₂ , 400~500°C
	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO}$	Cu, Ag 網, 300~500°C
	シクロヘキサン→シクロヘキサノン	ナフテン酸コバルト, (液相) 150°C, 10atm
	$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{無水マレイン酸}$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-アランダム}$, 475~525°C
	$\text{C}_{10}\text{H}_{10} \rightarrow \text{無水フタル酸}$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-シリカゲル}$, 375°C
	p-キシレン→テレフタル酸	Co-, Mn-有機酸塩+KBr (液相), 160~180°C, 10~20atm

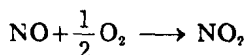
表の中で均一気相酸化反応の触媒としては SO_2 の酸化, あるいはメタンよりホルムアルデヒドの生成における酸化窒素 (NO), エタン, プロパン, ブタン等ガス状炭化水素の酸化における HBr などがよく知られている。

一方, 固体触媒には種々のものがあるが, 金属およびその酸化物が大部分を占めている。金属では Pt, Pd, Ag(Cu)*), (W)*) などがあり, 金属酸化物では V_2O_5 , MoO_3 , Cu_2O , CoO , MnO_2 等を主体とする触媒が用いられている。これら酸化触媒に共通していえることは酸素中では酸化され (あるいは酸素を化学吸着し), 一方, 酸化状態にあるものは被酸化物中で容易に還元される性質を持っていることで, これは前項で述べた酸化触媒としてそなえるべき一般的性能をいずれの触媒もそなえているといつてよい。

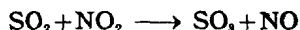
上表において特殊な触媒としては, いわゆる Sohio 触媒として知られているリンモリブデン酸ビスマスがあるがこれも上述の酸素活性化化, 伝達の主役は Mo の酸化物が行なっていると考えられる。

(C) 均一気相酸化触媒の作用 SO_2 あるいは CH_4 の酸化における NO 触媒の作用は次のように説明されている。

NO は酸素により容易に酸化されて



NO_2 を生成し, これが



あるいは

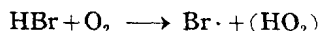


のように被酸化物を酸化する。この NO 触媒はまず酸素を活性化し, 被酸化

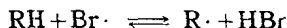
*) これらは酸化物となって作用していると考えられる。

物へ酸素原子を伝達する働きをしている。

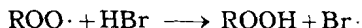
一方、ガス状炭化水素 RH の酸化を促進する HBr 触媒の作用は、これがまず反応系で



のように解離し、生成する $\text{Br}\cdot$ 原子が



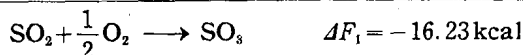
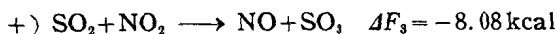
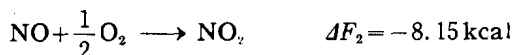
なる反応で炭化水素より H を引抜き遊離基 $\text{R}\cdot$ を生成し、これが



のようにペルオキシ基 $\text{ROO}\cdot$ 、ヒドロペルオキシド ROOH を生じ、これらが炭化水素の連鎖的な酸化を進めるのであるとされている。すなわち、前の NO の場合とは異なり、 HBr あるいは $\text{Br}\cdot$ は直接酸化の主反応には関与せず、主反応を誘起する役割をしている。また性能的にもこの場合は酸素の活性化よりはむしろ、被酸化物である炭化水素の活性化に寄与しているのが特徴である。

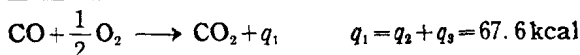
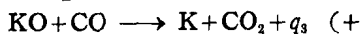
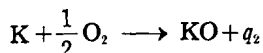
このように両者の作用機構は非常に異なっているが、しかしいずれも NO と NO_2 、 HBr と $\text{Br}\cdot$ がそれぞれ一般論で示した K と KO の役割をして反応を促進していることはいうまでもない。

上述の SO_2 酸化において NO 触媒の関与する各反応過程の自由エネルギー変化は



であり、中間生成物のポテンシャルエネルギーが出発系と生成系のそののほば中間を占めており、 NO がこの反応の理想的な触媒であることを示している。

(D) 固体酸化触媒の作用 固体酸化触媒においても上述の NO のように酸素を活性化し、それを被酸化物に伝達する働きをしていると考えられるものが多い。たとえば CO 酸化反応に対する種々の金属酸化物触媒の活性を比較研究した結果、牧島ら¹⁾は



1) 牧島象二、米田幸夫、斎藤泰和：触媒，2，168 (1960)