引用文献

- 1) Akehata, T., S. Namkoong, H. Kubota and M. Shindo: *Can. J. Chem. Eng.*, **39**, 127 (1961)
- 2) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 262 (1957)
- 3) Bischoff, K.B.: *I. E. C., Fundamentals*, **5**, 135 (1966)
- 4) Butt, J.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 275 (1966)
- 5) Carberry, J.J.: *A. I. Ch. E. J.*, **7**, 350 (1961)
- 6) Cunningham, R.A., J.J. Carberry and J.M. Smith: *ibid.*, **11**, 636 (1965)
- 7) Damköhler, G.: *Chem. Ing.*, **3**, 430 (1937)
- 8) Dobres, R.M., Leo Rheume and F.G. Ciapetta: *I. E. C., Prod. Res. Develop.*, **5**, 174 (1966)
- 9) Foster, R.N., H. Bliss and J.B. Butt: *I. E. C., Fundamentals*, **5**, 579 (1966)
- 10) Foster, R.N. and J.B. Butt: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 180 (1966)
- 11) Gunn, D.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 383 (1966)
- 12) Henry, J.P., Jr., R.S. Cunningham and C.J. Geankoplis: *ibid.*, **22**, 11 (1967)
- 13) Hutchings, J. and J.J. Carberry: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 20 (1966)
- 14) Hwang, S.T. and K. Kammermeyer: *Can. J. Chem. Eng.*, **44**, 82 (1966)
- 15) 笠岡, 阪田, 三崎: 化工, **30**, 153 (1966)
- 16) 笠岡, 阪田, 乙野: 化工, **31**, 710 (1967)
- 17) 河添, 杉山, 福田: 化工, **30**, 1007 (1966)
- 18) 小林, 荒井, 坂下: 多孔質固体中の表面拡散, 化工投稿中
- 19) Krausk, J.H. and J.M. Smith: *I. E. C., Fundamentals*, **4**, 102 (1965)
- 20) Maymo, J.A. and J.M. Smith: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 845 (1966)
- 21) Miller, F.W. and H.A. Deans: *ibid.*, **13**, 45 (1967)
- 22) 森田, 後藤: 化工, **31**, 82 (1967)
- 23) Owen, J.R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2559 (1947)
- 24) Petersen, E.E.: "Chemical Reaction Analysis", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1965
- 25) Ries, H.E., Jr.: "Advances in Catalysis", Vol. 4, Academic Press, New York, 1952
- 26) Ramser, J.H. and P.B. Hill: *I. E. C.*, **50**, 117 (1958)
- 27) Roberts, G.W. and C.N. Satterfield: *I. E. C., Fundamentals*, **5**, 317 (1966)
- 28) Rivarola, J.B. and J.M. Smith: *ibid.*, **3**, 308 (1964)
- 29) Shankland, R.V.: "Advances in Catalysis", Vol. 6, Academic Press, New York, 1954
- 30) Tinkler, J.D. and A.B. Metzner: *I. E. C.*, **53**, 663 (1961)
- 31) Wakao, N. and J.M. Smith: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962)
- 32) 若尾, 舟木: 化工, **31**, 485 (1967)
- 33) 若尾, 木村, 永井, 山田: 反応系, 非反応系における触媒内拡散, 化工投稿中
- 34) Weisz, P.B. and J.S. Hicks: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 265 (1962)
- 35) Wheeler, A.: "Advances in Catalysis", Vol. 3, Academic Press, New York, 1951

触媒の表面状態と活性度*

村 上 雄 一**

1. ま え が き

不均一系触媒反応, 普通には固体触媒と気体または液体の反応物質から成る系において, その触媒表面の性質と触媒作用とがどのような関係をもっているかは, 単に触媒研究者の学問的興味に止まらず, 触媒反応を扱う者すべてにとって実用上重要な問題である。与えられた反応に対してどの触媒を選ぶか, 触媒の安定性, 助触媒, 担体, 被毒, これらすべての問題は反応条件下で固体触媒が演ずる役割りがわかれば解決されるであろう。かつて触媒の研究は学問というよりは錬金術に似ており, 工業触媒の探索は天才的のひらめきと忍耐強い実験の繰り返しを必要とした。触媒化学の研究はそうにして見いだされた優れた工業触媒の神秘的作用の科学的解剖によ

って始まった。そしてこれら研究結果の蓄積と研究手段の進歩によって, 果てしない道程と思われた触媒の理論的選択さえ全くの夢物語とは考えられなくなってきた。それとともに関連分野は物理化学, 無機化学, 有機化学のみならず, 物理, 生化学その他の方面まで広がり, まだ止まるところを知らない。

2. 触媒の化学的因子

もっとも古い触媒理論として Sabatier の中間化合物説がある。それまで Berzelius (1836) が触媒から放出される“触媒作用力”といったように, ばく然としたあるいはむしろ物理的な力によると考えられていた触媒作用が全く化学的力によると洞察した点で画期的であった。この考えによれば固体触媒は反応物質の一つと中間化合物を作り, この中間化合物が容易に第二成分と作用

* 昭和42年5月24日 受理

** Yulchi Murakami 名古屋大学 工学部合成化学教室

して分解して反応生成物と活性な触媒を再生する。したがって触媒と反応物質の親和力が重要なだけでなく、中間化合物が分解する不安定さが必要であるので、触媒と反応物質の結合エネルギーが極端に大きくても小さくてもいけない。Sabatier はこの理論に基づいて有機化学における触媒反応を開拓して行った。しかしその後の研究で、この素朴な理論では説明できない事実が多く現れ、化学吸着が発見されるに及んでこれが触媒理論の主流を占めるに至った。今日触媒反応が反応物質の化学吸着によって始まることは疑いないが、化学吸着は一種の化学結合と考えられ、触媒表面上に中間化合物が生成するわけで、この意味では Sabatier の理論の発展ともいえる。この表面中間体は今日 IR, UV, ESR, NMR などによってその組成、構造を調べることができ、それによると昔考えられていたような安定な化合物ではなく、ラジカルあるいはイオンのような不安定なものである場合が多い。中間化合物説の発展といえる Balandin の取り扱い¹⁾を述べてみよう。例えばアルコールの脱水素反応では、反応に直接関与する CHOH 部分の C-H, O-H 結合が切断され、C-K, O-K, H-K (K は触媒原子) 結合をもつ表面中間体を生じ、次に触媒との結合が切れて新たに結合 C=O, H-H が生まれて生成物となると考える。表面中間体生成と分解のエネルギーはそれぞれ切断された結合と形成された結合の各エネルギーの代数和となるから、

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= -Q_{CH} - Q_{OH} + q \\ E_2 &= Q_{C=O} + Q_{HH} - q \\ q &= Q_{OK} + Q_{OK} + 2Q_{HK} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

q は触媒によって異なるが、もし中間体生成過程が律速であれば q が大きい程、 E_1 は大となり、反応熱と活性化エネルギーの規則的な関係 (Polanyi 則) からこの反応の活性化エネルギーは小となる。他方中間体の分解が律速であれば、 q が大きい程 E_2 は小となり、活性化エネルギーは大となるから、 q が小さい触媒では中間体生成が律速段階であったものが、 q が大きい触媒では中間体分解が律速段階となり、活性化エネルギーがもっとも小さい触媒は E_1 と E_2 の等しいもの、すなわち q が反応の際切断形成する結合のエネルギーの総和 ($Q_{CH} + Q_{OH} + Q_{C=O} + Q_{HH}$) の半分に等しい触媒ということになる。 Q_{CH} , Q_{OH} などは既知であるが、 Q_{CK} , Q_{OK} など触媒との結合エネルギーは未知であり、現在のところ他の物性値から推定することができない。これを推定するため C-K, O-K, H-K 結合の形成切断を含む炭化水素の脱水素、アルコールの脱水素および脱水反応の活性化エネルギーを測定し、表面中間体の生成または分解を律速としてそれぞれの反応について q を求め、それを連立させて矛盾のない Q_{OK} , Q_{OK} , Q_{HK} の値を決める。このよ

うにして各種触媒に個々の値として Q_{CK} などを決めてしまえば、これを用いてあとは (1) 式に相当する式による計算だけで、所要の反応に対してもっとも適した (活性化エネルギーの小さい) 触媒は何かを知ることができ、二つ以上の反応が同時に起こりうる場合には、目的の反応にもっとも選択性のよい触媒が何かを推定できる。

プロピレンの酸化によるアクロレインの合成では、すでに V, Mo, W, Mn, Sn, Sb, Bi などの酸化物が優れた触媒として知られているが、これは純経験的にわかったことである。Sachtler²⁾ はこの反応を i) プロピレンによる触媒の還元, ii) 酸素による触媒の酸化、の二つにわけて考えた。もし触媒の還元が定常反応速度を支配するならば、触媒の還元されやすさとともに反応速度は大きくなるはずであり、事実触媒の水素による還元されやすさに対してプロピレン転化率をプロットするとこの傾向を示した。一方あまりに還元されやすくてはプロピレンは完全燃焼に進んでしまうであろうが、アクロレイン選択率を同じようにプロットすると還元されやすい触媒ほど選択率が低いという結果が得られた。したがって実用触媒としては適当な還元されやすさをもつ $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ 系触媒がよいことになる。

このように大胆な仮定の下に、触媒選択の方向を見いだそうとする試みのほかに、触媒の物性とその触媒活性との関係を調べて、触媒作用の根源を探ろうとする研究がある。

3. 触媒の電子構造

固体表面に物質が化学吸着するときの結合の本質は化合物内の結合と同一であり、したがってその形成には電子が関与しているから触媒の電子構造は触媒の活性を支配するもっとも本質的な因子の一つである。固体の電子状態は孤立原子またはイオンのそれと必ずしも一致しない。分子結晶ではほぼ孤立系とみなせるし、イオン結晶ではイオン間の力を考慮すれば比較的よい近似が得られるが、金属または半導体については特殊の取り扱いが必要である。

3.1 金属触媒³⁾

金属の特性に対する理論的説明としては、金属結晶を正の荷電をもった核の集合と考え、その間を原子価電子が動きまわるとする分子軌道法的な Band Theory と、金属結晶を一つの巨大な共有結合型分子と考え、各原子がその隣接する原子団と共有結合の共鳴によって結合しているとする Valence Bond Theory とがある。

金属の中で触媒として特に重要なのは周期律表第Ⅷ族を中心とする遷移金属であるが、この電子エネルギー帯

図1 金属の d -character の影響

構造は狭く単位密度の高い $3d$ バンドと、広く密度の低い $4s$ バンドが重なり、 $\text{Cu}(3d^{10}, 4s^1)$ では $3d$ バンドは10個の電子で完全に満たされ、 $4s$ バンドは半分満たされた状態となり、 $\text{Fe}(3d^6, 4s^2)$ 、 $\text{Co}(3d^7, 4s^2)$ 、 $\text{Ni}(3d^8, 4s^2)$ では $3d$ バンドは完全に満たされず空の部分がある。金属触媒活性はこの d バンド空孔の存在が一つの重要な要素で、たとえば Ni-Cu 合金触媒によるオルソ・パラ水素変換反応の活性化エネルギーは $\text{Cu}70\sim 80\%$ 以上で急激に増加するが、これは Ni の d バンド空孔が Cu の s バンド電子によって埋められるためとして説明される。

Pauling の Valence Bond Theory では最外殻の s 、 p 、 d 電子のすべてあるいは一部が結合にあずかり、錯イオンの場合と同じように dsp 混成軌道が形成され、この軌道に属する電子を隣り合った金属原子が共有することによって金属結晶が成り立つと考える。しかし d 軌道の電子の中のいくつかはこの結合形成にあずからないで原子 d 軌道に残り、金属の電気伝導を説明するために別に金属軌道を考え、これら3種の軌道によって金属の結合性、磁気的性質、電気的性質を説明する。結合軌道にあずかる d 性の割合を d -character といっておで表わすが、この δ は原子 d 軌道をどの程度電子が満たしているかを示す尺度とも考えられ、金属触媒の活性との間にある規則性のあることが認められている。図1はエチレン水素化の活性の対数が δ の増大とともに増加することを示している。この他にも δ と触媒活性を関係づけた報告がなされているが、大体 δ の大きい金属ほど化学吸着にあずかる原子 d 軌道の有効度が小さく、反応に適当な程度に吸着熱が小となり、活性が大となると考えられる。しかしこの関係は単体金属についてだけいえることで、合金あるいは担体につけた場合には成立するとはかぎらない。また最近金属触媒の表面を注意深く調べた結果では、水素化反応の場合は別として表面が反応物質と化合し、酸化物などの化合物を生成している場合が多く、その触媒作用は金属の特性とよりはそれらの金属化合物(半導体)と結びつけて考えねばならなくなっている。

る。

3.2 半導体触媒^{4,5)}

電子の授受を伴う酸化還元型反応に有効な金属酸化物および硫化物がこれに属し、 i 型、 n 型および p 型半導体触媒が知られている。たとえば ZnO ではつねに化学量論比以上の Zn 原子が含まれており、この余分の原子は格子点に位置することができないから、格子間隙に存在し正荷電のイオンとなり、放出された電子は伝導帯に入って伝導電子となる。このような半導体を n 型半導体といい、他に V_2O_5 、 CuO 、 CdO 、 BaO 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ThO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 UO_3 などがあり、一般に化学量論比より金属イオン過剰、酸素アニオン欠乏の酸化物である。

他方 NiO では Ni イオンが不足した状態にあり、これはどこかの格子点が欠けていることを意味する。金属原子不足の状態では結晶全体が中性を保つために、欠けた格子点の隣の Ni イオンが2価でなく3価となる。こうして生じた Ni^{3+} は隣の Ni^{2+} から電子を引きぬいて Ni^{2+} となり、 Ni^{3+} は次々と結晶内を動くことになる。このように正孔によって電気が伝導するものを p 型半導体といい、これに類するものには CoO 、 Co_3O_4 、 MnO 、 FeO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Mn_2O_3 などがある。

半導体金属酸化物が触媒として用いられる反応には、酸化、脱水素、脱水素環化、水素化反応などがある。水素のような電子供与性ガスの吸着には n 型半導体が有利であるが、 ZnO に Al_2O_3 、 Ga_2O_3 などを添加すると H_2 - D_2 交換反応の反応率は大となり、活性化エネルギーは小となるが、逆に Li_2O を加えると反応活性は低下する。これは n 型半導体である ZnO に3価のイオン Al^{3+} を入れると、 Al^{3+} が Zn^{2+} の代わりに格子点を占めて正の電荷が1個過剰になり、結晶全体としての中性を保つために自由電子が1個ふえ、これが伝導帯に入るため n 型半導性が増す。1価のイオン Li^+ を入れると逆に伝導帯の電子が減少し、 n 型半導性が減少する。その結果水素の化学吸着が増減して、 H_2 - D_2 交換反応活性に影響すると考えられる。

反応は触媒の表面で進行するものであり、他方、電気伝導性は結晶本体の電子構造を特徴づけるものであって、表面と結晶本体の電子的特性は互いに関係があることは明らかであるが同一ではない。金属では自由電子が多いので、反応分子の吸着による電子のやりとりの影響はごく表面だけで止まるが、半導体では自由電子が少ないので、吸着による電子濃度変化は表面だけでは消化しきれず数原子層内部にまで及ぶ。また n 型半導体を還元性雰囲気におくと n 型が強まり、酸化性雰囲気では n 型が弱まるというように、周囲の雰囲気によって組成が変わり、電子状態が変わり、それに伴って触媒活性も異なる。

るので、触媒反応速度では速度定数や吸着平衡定数を定数として扱えない場合もある。

4. 表面の幾何学的構造

触媒と反応分子が化学吸着という一種の化学結合をつくる以上、触媒表面原子と反応物質の原子の相互の配置が重要なものとなるであろう。1929年に Balandin は触媒表面に物質が吸着するときは、吸着された物質はその分子の一部を介して触媒の原子と結合していると考えた⁶⁾。AB 分子が CD 分子と反応して AC, BD 分子になる反応を考えてみよう。A-B および C-D 結合は触媒の原子の作用をうけて弱められ、多重錯体 (Multiplet Complex) と呼ばれる不安定で活性な錯体を形成する。錯体はもっと安定した状態に移行しようとして、もし A-C, B-D 結合がより安定であれば、A-B, C-D 結合は完全に切れて新たに A-C, B-D 結合が形成される。もっとも興味深いのはシクロヘキサン脱水素反応へのこの多重子説の適用である。この反応の代表的な触媒は面心立方格子および最密充填六方格子の金属で、その八面体面が脱水素反応に要求される原子の配置に合致するからである。しかも活性なのはそのような金属全部ではなくて、原子間距離が $2.77 \text{ \AA}$ の Pt から $2.49 \text{ \AA}$ の Ni および $2.74 \text{ \AA}$ の Re から $2.65 \text{ \AA}$ の Ru までの範囲内のもののみである。Th($3.60 \text{ \AA}$), Au($2.88 \text{ \AA}$), Cd($2.98 \text{ \AA}$) は結晶学的条件は満たしているにもかかわらず不活性である。シクロヘキサン分子の投影は C-C 結合の原子間距離 $1.53 \text{ \AA}$ の正六角形であって、それが金属の正八面体面の六つの中心に配置、吸着される (図2)。1と6のC原子は触媒原子bに、5と4はd原子に、3と2はf原子に引きつけられ、触媒原子a, c, eは CH_2 基の水素を引きつけ、最後に六つの C-H 結合が切れて三つの C-C 結合および H-H 結合ができる。この際原子間距離が適当な範囲にないとこの結合の切断と形成が同時に起こり得ない。

このように多重子説による触媒反応のモデルは明解であるが、その後の多くの研究は、実際の反応機構が多重子説の簡単な図式よりもっと複雑で多様であることを示している。

5. 表面の不均一性

不均一系触媒反応に固体表面の化学的組成および構造が重要な役割りを果していることは明らかであるが、では表面反応は触媒の全表面にわたって起こるのであるか。Taylor は結晶表面の原子は格子内と同じ状態に配列されていないので、エネルギー的に等価ではないと考

図2 多重子説によるシクロヘキサン脱水素反応の図解

えた(活性中心説, 1925年)。触媒の原子は正常の結晶格子単位として原子価の完全に飽和している原子から、ただ一つの原子価で格子に結合して突出している不飽和原子価をもつ原子までいろいろに分布している。原子価の飽和度が違えば吸着に対するあるいは触媒作用の活性も異なり、もっとも吸着活性が大きいのは原子価の飽和度の最小の原子で、その反対にもっとも吸着活性が小さいのは平らな結晶表面にあるもっとも飽和している原子である。ある特定の触媒反応にはある特定の吸着活性をもつ原子が活性点となり、反応によって活性点が異なるということが起こりうる。純学問的目的のために注意して作られた触媒の表面が示す不均一性が、本質的なものであるか、それとも吸着分子間の相互作用によって誘発されるものであるかについては議論の余地があるが、純粹でなく、多成分から成る実用触媒の表面が不均一であることは疑いなく、活性な表面がその全表面の一部に過ぎないことは少なくない。

実在の結晶はさまざまな小さい結晶面をさらし、その原子配列も距離もまちまちである。このほか結晶の格子点の一つが空いている格子欠陥や、格子間隙に余分のイオンが浸入したフレンケル欠陥、その他転位、突出や割れ目が存在していて正常な表面とはエネルギー単位が異なる。この傾向は結晶構造の複雑な金属酸化物でとくに著しく、理想的な配置からかけ離れれば離れるほどその活性はむしろ強くなることが認められているから、これらが活性中心となるとも考えられる。

反応によって異なった活性の活性中心が有効であるということは、触媒の選択性を上げるためには都合がよい場合もある。副反応が同質の活性中心で起こるとしてもその有効な活性中心の活性範囲が主反応のそれと違っていれば、触媒製造方法の選択によって、部分被毒によってあるいは助触媒の添加によって副反応に有効な中心のみを減少させることが可能だからである。

図3 種々の粒径の成分を混合した触媒による
n-ヘプタンの異性化

6. 固体酸触媒

石油工業において非常に重要な触媒であり、近年研究の上でも脚光を浴びている固体酸触媒（たとえば $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒）は、金属や半導体触媒とは違ってその触媒作用に関与する電子は局在固定しており、活性中心説で取り扱うのに都合がよい。その酸性中心の構造についてはいろいろの提案があるが、非水溶液中での滴定からその酸量を求め、指示薬の pK_a から酸の強さを求めると、これら固体酸の酸点には強度分布があることがわかる。強度の違いだけでなく、プロトンによる酸性中心（ブレンステッド酸）の他に孤立電子対をもった分子と結合できるいわゆるルイス酸も認められている。また固体酸触媒によって起こる反応、アルコールの脱水、オレフィンの二重結合移行、骨格異性化、重合、クラッキング反応のおのおのが異なった活性点上で起こることも明らかになっている。

7. 二重機能触媒⁷⁾

触媒が多成分から成るために、その活性点が二つ以上の作用を営んで結果として複雑な反応を促進する例は多い。この場合には各素反応で生成する中間体は触媒表面に吸着したままの不安定なものである。ここに述べようとするのはそのようなものではない。触媒表面の一活性点でまず第1段の反応が起こり、生成した安定な中間体は一たん表面を離れ別の種類の活性点に至って第2段の反応を起こし、さらに別の活性点で第3段の反応を起こす。もし各段の平衡転化率が十分大であれば、活性点間の距離に関係なく単に多種類の触媒を混合して充填しても同じであるが、たとえば第1段の平衡が不利であれば第1と第2の活性点の距離が近い程、全反応の転化率が大きくなり得る。このような例として直留ガソリンまたは分解ガソリンを改質してオクタン価を上げる、いわゆる

リホーミング法の触媒がある。この触媒は $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒またはハロゲン化水素処理したアルミナ触媒のような固体酸に白金のような金属をつけた、固体酸触媒としての活性と水素化脱水素の活性をもつ触媒である。この触媒で n-ヘプタンの異性化機構を考えてみよう。脱水素活性しかない Pt-SiO_2 触媒の粉末と $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の粉末を機械的に混合して用いるとイソヘプタンが得られる。これは n-ヘプタンがまず Pt 上で n-ヘプテンに脱水素され、脱離して $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の酸点まで拡散して行き、そこで異性化されてイソペンテンになり、再び Pt 上に戻ってイソヘプタンに水素化されることを示している。しかもパラフィン⇌オレフィンの平衡が左に寄っているために、それぞれの触媒粒子が 1000μ と大きい場合には 12% 程度の転化率しか得られないが、 5μ の場合には 40% 以上と $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に Pt をしみ込ませて作った触媒に近い転化率が得られ、活性点から活性点への中間体の拡散がこの反応で重要な過程であることを示している（図3）。他方リホーミング法ではパラフィンから芳香族の生成も重要な反応の一つであり、以前はこの反応も中間体が白金と酸点とを何回も往復することによって進行すると考えられたが、その後の研究によってこの反応はパラフィンの異性化とは異なり、ハロゲンを伴う Pt の活性点で直接起こると考えられている。

8. 触媒の活性低下

反応原料中に含まれているきわめて微量の不純物によって触媒活性が低下して行くことは多い。あるいは触媒製造方法を変えたり、原料を変えたためにその活性が著しく低かったり、ときには全く不活性な触媒が得られ、その原因が触媒原料中の微量の不純物による場合がある。このような不純物は触媒毒と呼ばれている。

毒作用に対してとくに敏感なのが金属触媒であり、工業的にはこの微量の触媒毒を除去することが技術的、経済的に難しい場合があって、厄介な問題を提供している。触媒毒とは一般に触媒に対する吸着が強く、表面に化合物をつくる物質であるが、その毒性はその分子の電子構造と密接な関係がある⁸⁾。周期律表の第 Vb 族および第 VIb 族の元素はいずれも孤立電子対をもっており、これによって金属触媒との間に強い化学結合を生じて触媒作用を妨げるようになる。チオフェン、ビリジン、アンモニアなどは水素化反応触媒に強い毒性を示すが、これらの元素を含む化合物がすべて毒性をもつのではなく、 RSO_3H 、 NH_4^+ のように中心元素の電子配置が孤立電子対をもたない化合物では毒性を示さない。したがって酸化その他の方法でこのような化合物に変えることによって無毒化できるわけである。この他 CO のように不

飽和結合を有する分子は触媒毒となり得るし、 d 電子殻が全部ふさがっているか、少なくとも1個ずつの電子で占められているような金属イオン（たとえば Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} ）は触媒毒で、 d 電子殻に空席が存在する金属イオン（たとえば Li^+ , Na^+ , Cr^{3+} ）は無毒である。

触媒の被毒には可逆的なものと不可逆的なものがあり、可逆的なものでは触媒毒を含まない反応物質を流すだけで回復するが、不可逆被毒は特別な化学的処理をしない限り活性の回復は望めない。前者の例としてはアンモニア合成触媒の水蒸気による被毒があり、これは純度の高い N_2 と H_2 を通しておくだけで完全に回復するが、硫黄化合物による被毒であればもはやこの方法による回復はあきらめねばならない。同じ種類の触媒毒による被

毒であっても活性低下に対する影響が異なっている。例えば硫黄化合物では分子量あるいはS原子についているアルキル基または芳香核の複雑さと共に相対毒性は増加する。

使用中に触媒の活性低下を起こす原因は被毒の他にもある。温度や反応性雰囲気の影響をうけて触媒表面の再編成が起こり、微細な結晶が大きな結晶に成長し、格子欠陥が失われる現象（Sintering）、これは活性の高い触媒ほど顕著である。また使用中に触媒中の有効成分が蒸発、昇華して失われる現象、触媒表面が反応物質または生成物の分解重合によって生成する高分子化合物層（コーク）で覆われる現象（Fouling）も活性低下の原因である。

文 献

- 1) A. A. Balandin; *Russ. Chem. Reviews*, **33**, (5), 258 (1964)
- 2) W. M. H. Sachtler, N. H. De Boer; *Proceedings of 3rd Intern. Congr. on Catalysis*, Vol. 1, p. 252 (North-Holland Pub. Co. Amsterdam, 1965)
- 3) G. C. Bond; "Catalysis by Metals" (Academic Press, New York, 1962)
- 4) "Advances in Catalysis", Vol. VII (Academic Press, New York, 1955)
- 5) "Advances in Catalysis", Vol. XII, p. 189 (Academic Press, New York, 1960)
- 6) A. A. Balandin (高井英二訳); *触媒*, **5**, (4), 342 (1963)
- 7) P. B. Weisz; "Advances in Catalysis", Vol. 13, p. 137 (Academic Press, New York, 1962)
- 8) E. B. Maxted; "Advances in Catalysis", Vol. III, p. 129 (Academic Press, New York, 1951)

工 業 反 応 速 度 論*

森 田 徳 義**

ま え が き

反応器を設計し、反応操作の条件を決定するには、反応器の素容積内で行なわれる化学反応の速度が、反応系の温度および濃度など特定の確定変数（独立変数）の関数として表わされていることが必要である。そのような目的に、従来は簡単な実験式や図表を用いることが多かったが、最適化や計算機制御のような反応速度式のいかに著しく影響される複雑な問題を解決し、高度のスケールアップを行なうためには、確定変数の広い範囲にわたって正確に適用できる反応速度式が必要となってきた。たとえば、炭化水素接触分解の生成率を1%増加す

ることができると、石油化学工業において年間2千万ドルの利益になると計算されている¹⁾。一方、電子計算機の発展によって、反応速度式と実験データの適合を統計論的に吟味することが可能となって、この問題が最近数年間に目崎, Kittrell, C. C. Watsonを初め, Peterson, その他によって急激に展開されてきている。本稿では、工業反応速度論発展の過程と現状を概観し、工業反応速度論の在り方を考えてみたいと思う。

1. 工業反応速度論の目標

化学工学では、現象の説明にいわゆるモデルがしばしば使用されるが、これが理学における仮説設定の理念と根本的に異なる点は、モデルには多分に任意性のあるこ

* 昭和42年5月17日 受理

** Noriyoshi Morita 名古屋大学工学部 化学工学科