有機合成における固体触媒の選択性

Selectivity of Solid Catalyst in Organic Synthesis

斯 波 忠 夫*

Tadao SHIBA

結 言

固体触媒が実用される場合の反応温度は多くの場合に常温から 600°C 位までである。この温度範囲で有機化合物を取り扱うと一般に多種多様の反応が生起して、目的の反応だけを選択的に行わせるのに困難がある。特にタールまたは炭素質物質の触媒上への析出は避けにくい場合が多い。これらの困難さを避けるためには反応条件の適切な選定と共に触媒の選択性を向上させることが必要である。

I. 主反応と副反応

合成化学の目的はある原料からそれと違った特定の物質を製造することにあるのはいうまでもない。ところが実際には目的とする物質以外の物質も同時にできてしまうことが多い。目的以外の物質が目的物質の生成と必然的に結びついている場合には、その生成を避けることはできないが、目的物質の生成と直接結びついてない反応、すなわち、全く別個の反応であるか、あるいは目的物質がさらに消費される反応はある程度避けることが可能である。目的物質の生成反応と全く別個の反応が起っても原料または目的物質の消費を伴わなければ物質収支からは痛痒を感じないわけであるが、その反応によっての触媒の活性劣化を起したり、反応熱によって反応温度上昇、下降などのため、目的物生成反応が操作上、間接に影響を受ける場合もある。

目的物質の生成は与えられた原料からひと通りの経過を通して行われるとは限らないで、ときには2種以上の経路を通ることもある。たとえばエタノールを脱水してエチレンを製造する場合、最終生成物が、エチレンと水蒸気とであっても、エタノールから直接脱水する反応と、一度ジエチルエーテルを経てエチレンになる反応と二様の経路が可能である。したがって与えられた原料か

ら目的物質を生成する反応を仮りに主反応と呼んでみても、どの反応のことが明確にならないから、ここでは単に着目する反応経路に属する反応を主反応と呼び、それ以外の反応をすべて副反応と呼ぶことにする。ここで主反応あるいは副反応といっても、どの反応を主反応とするかは全く任意的で、主観的選択によるものであるから、主・副の字義とは別に単なる記号と解釈していただきたいのである。

固体触媒の存在下にある着目した反応、すなわち主反応を行わせようとするとき、副反応が起る原因には次の3種がある。

1. 固体触媒の存在にもかかわらず均一系の反応が進行する。
2. 固体触媒自身の多元的性質による。単一物質であってもその性質が多様である場合もあるし、複合触媒で各成分に固有な各種の性質が現われたり、不純物による触媒作用が現われたりする場合もある。
3. 反応器壁の触媒作用がある。

いずれにしても主反応および副反応に対する触媒の活性が問題になるのである。

II. 有機触媒反応における選択性と収率

有機化学反応においては同じ原系物質から平衡論的に起りうる反応が1種以上ある場合がきわめて多い。それら同時に起りうるいくつかの反応のうち、主反応だけを促進して副反応を完全に抑制する触媒があれば、その着目する反応の生成物の製造を目的とする場合には最も好都合である。目的物質取得量の原料中の着目する一成分に対するモル比を収率と呼ぶことにすれば、この場合の収率は100%である。現実にはこのような理想的触媒は得られないが、特定の反応を促進する能力が顕著であり、他の反応は抑制できないまでもわずかしこ促進できない触媒であれば目的物の収率はかなり高いことが期待できる。固体触媒の存在が均一系で進行する反応を積極

* 東京工業大学 (目黒区大岡山)

的に直接抑制することはありえないし、観測にかからないのは当然であるが、触媒が存在することによって原系物質の消費速度が大きくなるために比較的遅い均一系反応が起りにくくなるため、副反応が見掛け上抑制されて収率が增大することはしばしば経験するところである。

ここにいう収率はときには選択率と呼ばれることがあるが、その高低は触媒と反応の種類および温度だけできまるのではなく、全圧、反応系各成分の濃度あるいは分圧、反応時間などによっても変化することがある。したがって特定の反応に対する触媒の特性としての触媒の選択性と混同してはならない。選択性の尺度として選択率を考える場合、「収率」と同じ意味で「選択率」を用いるのは収率で触媒の反応に対する選択性が表現できる場合に限って許されるべきで、一般的に同一義に用いるべきではない。

触媒の特性としての選択性の尺度としての選択率 (Selectivity) はどのように表わしたらよいであろうか。触媒の活性の尺度として一定温度における反応速度定数を用いるのと同じ理由で、同時に起りうるいくつかの反応のうち、主反応と副反応の一つとよりなる2組1組の反応速度定数 k_1 (主反応の反応速度定数) とその副反応の反応速度定数 k_i とにつき k_1/k_i をその触媒の第 i 種副反応に対する主反応についての選択性ということにする。

ここでは主反応と副反応とはかならずしも原系物質が同じでなくてもよい。同一触媒の存在の下に同時に行われる2種または2種以上の反応について考えているのである。反応次数も一般にまちまちであるかもしれない。

一般に反応は一段階で原系から生成系に移るとは限らないで、いくつかの中間体の生成および消失を伴いながら進行する。したがって同じ原系から出発してある段階の中間体までを共通とする2種類の反応経路がある場合には、原系物質の消失速度によって測られる反応速度がその中間体の生成までの過程によって規制されるときにも、両経路による生成物生成速度の比は経路の分岐点における両反応に対する触媒の選択性によって左右される。触媒の選択性を問題とするときに取り上げるべき反応は全反応速度を支配するいわゆる律速段階の反応ではなく、2種の物質の生成のわかれ目の反応なのである。したがって、この2組の反応についてそれら素反応の共通の原系物質についての各反応の次数、反応速度定数が求められたときに触媒の選択率がはっきりきめられるのである。

このように考えると、2組の反応について触媒の選択性を考えるのに従来広く競争反応について行われた手

法²⁾が、ほとんどそのまま適用されることになる。ただし、この場合、選択性の主体は反応でなく触媒であることは当然である。すなわち、ある触媒の促進作用を受けながら同時に進行する2種の反応に対するその触媒の選択性を次の3つの型に大別する²⁾。

第一の型は共存する2種の物質、A, B が同じ触媒の作用を受けながら別々に反応して、それぞれ生成物XまたはYになる場合の触媒の選択性で、これをI型選択性と呼ぶことにする。

I. 併発反応における選択性

あるいは一般に

の型である。M と N とが同一物質である場合には後述する II-b 型と同型になる。これら同時に起る2種の反応の速度が原系について各同次の場合の触媒の選択性を同次併発反応 (Homosimultaneous Reaction) に対する選択性、両種反応が同次でない場合に非同次併発反応 (Heterosimultaneous Reaction) に対する選択性ということにする。

1. 同次併発反応に対する選択性 I-a および I-b 型について、いずれも A および B について各1次で、 $M=N$, $m=n$ とする。このとき A, B, M の濃度をそれぞれ $[A]$, $[B]$, $[M]$ で表わせば、定容反応における反応速度は I-a について

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B]$$

となり、A および B の初濃度をそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$ とすれば選択率 S は

$$S = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\log([A]/[A]_0)}{\log([B]/[B]_0)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

で与えられる。また I-b について反応速度は

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][M]^m, \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B][M]^m$$

となり、この場合にも選択率 S は (1) 式で与えられる。A の反応率を $Q_A = ([A]_0 - [A])/[A]_0$, B の反応率を $Q_B = ([B]_0 - [B])/[B]_0$ とすると

$$S = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(1-Q_A)}{\log(1-Q_B)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

となる。S をパラメーターとして Q_A と Q_B の関係を示すと図1のようになる。

Langmuir-Hinshelwood 型吸着項が入った反応速度式が適用される場合でも、A, B, M, N, X, Y に対して

図 1 同次併発反応に対する選択性と反応率
 $A \rightarrow X$, $B \rightarrow Y$ における反応率 Q_A と Q_B の関係

図 2 $A \rightarrow M \rightarrow X$ における M の生成率と触媒の
 選択率 S との関係 A: 露出表面反応 B: 細孔内反応

触媒表面が共通に吸着の席を与えるならば、同次反応における選択率、反応率の関係は (2) 式と同じ形になる。

また、 k_A , k_B が Arrhenius 式に従うとし、活性化熱をそれぞれ E_A および E_B とすると選択率と反応温度との関係は次式で与えられる。

$$\ln S = (E_B - E_A) / RT + \text{const} \dots \dots \dots (3)$$

すなわち、 $\ln S$ の温度係数は絶対温度 T に逆比例し、その比例定数の符号は E_A と E_B の大小により決定される。

2. 非同次併発反応に対する I-型選択性

なる反応がそれぞれ、 A に 1 次、 B および N に各 1 次の場合を例にとると次のようになる。 A および B の反応率をそれぞれ、 q_A , q_B とし、ある反応時間後のそ

れらの値を Q_A , Q_B , $[B]_0$ に対する N の初濃度 $[N]_0$ の比を r とすると、

$$\frac{dq_A}{dt} = k_A(1 - q_A)$$

$$\frac{dq_B}{dt} = k_B[B]_0(1 - q_B)(r - q_B)$$

となり、したがって $r=1$ のときは

$$S = [B]_0 \ln \frac{1 - Q_B}{Q_B} \ln(1 - Q_A)^{-1} \dots \dots \dots (4)$$

$r \neq 1$ のときは

$$S = [B]_0(r-1) \ln(1 - Q_A)^{-1} / \ln \frac{(r - Q_B)}{r(1 - Q_B)} \dots \dots (5)$$

により選択率が S である触媒を用いた場合の Q_A と Q_B の関係が与えられる。すなわち、この場合には原料組成によって Q_A と Q_B との関係が変化する。

不純物 B を含む物質 A を触媒反応を利用して精製する場合、たとえばチオフェンを含むベンゼンのコバルト・モリブデン・アルミナ (コバルトおよびモリブデンは酸化物あるいは硫化物として作用する) 触媒による接触的水素化脱硫を行う場合にチオフェンは水素化分解されてブタンと硫化水素となるが、ベンゼンの一部はシクロヘキサンとなって損失となる。このときチオフェンの反応率 Q_A に対してベンゼンの損失率が Q_B として与えられることになる。

第二の型はある触媒の存在下と同じ原系物質が 2 種類の競争反応を行い、それぞれ異なる生成物を生ずる場合に、その触媒のこの 2 種類の反応に対する選択性で、これを II 型選択性と呼ぶことにする。両反応が原系物質について同次のとき、その反応を同次競争反応 (Homocompetitive Reaction) と呼び、次数が異なるとき、非同次競争反応 (Heterocompetitive Reaction) ということにする。

II. 競争反応における選択性

あるいは

の型で、後者は M , N については I-b 型となる。

1. 同次競争反応に対する II 型選択性 II-a 型または II-b 型で M および N について 0 次、 A について a 次の同次であれば X または Y の生成反応速度はそれぞれの反応速度定数を k_X , k_Y とすれば

$$\frac{dq_X}{dt} = k_X[A]_0^{a-1}(1 - q_A)^a$$

$$\frac{dq_Y}{dt} = k_Y[A]_0^{a-1}(1 - q_A)^a$$

となる。ここに q_X , q_Y はそれぞれ X および Y の生

成率で

$$q_X + q_Y = q_A$$

なる関係にある。したがって q_X および q_Y の積分値 Q_X, Q_Y について

$$\frac{Q_X}{Q_Y} = \frac{k_X}{k_Y} = S \quad \dots\dots\dots(6)$$

となる。この場合の A に対する X の収率 $Y_X = Q_X/Q_A$ は

$$Y_X = \frac{S}{1+S} \quad \dots\dots\dots(7)$$

となり、 Q_A に無関係に、触媒の選択性だけによって決定される。

2. 非同次競争反応に対する II 型選択性

II-b 型で

なる反応の速度がそれぞれ

$$\frac{dq_X}{dt} = k_X(1-q_A)$$

$$\frac{dq_Y}{dt} = k_Y[A]_0(1-q_A)(r-q_Y)$$

で与えられるとする。ただし、 r は $[N]_0/[A]_0$ で、他の記号は前項に準ずる。したがって選択率 S は

$$S = k_X/k_Y = Q_X/\ln\{r/(r-Q_Y)\} \quad \dots\dots\dots(8)$$

となる。また X の収率 $Y_X = Q_X/Q_A$ は

$$Y_X = \frac{S}{[A]_0 Q_A} \ln \frac{r}{r-Q_A+Q_X} \\ = \frac{Q_X}{r(1-e^{-\frac{[A]_0}{S} Q_X}) + Q_X} \quad \dots\dots\dots(9)$$

となり、X の生成率 Q_X または A の反応率 Q_A によって変化する。ただし、 Q_A と Q_X または q_Y とは次の関係がある。

$$Q_A = r(1-e^{-\frac{[A]_0}{S} Q_X}) + Q_X \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$Q_Y = r(1-e^{-\frac{[A]_0}{S} Q_X}) \quad \dots\dots\dots(11)$$

第三の型は逐次反応に対する選択性である。

III. 逐次反応における選択性

III-a

または

} III-b

の型である。III-b 型では H と K とが同一物質である場合が多い。この種類の反応では中間体 M の収率 Y_M が問題になる。A の最初のモル数を a_0 、t 時後のその値を a 、そのときの M のモル数を m とし

$$q_A = (a_0 - a)/a_0, \quad q_M = m/a_0, \quad Y_M = Q_M/Q_A$$

とする。また Q は q の最終値をそれぞれ示すものとする。

1. 逐次同次反応に対する III 型選択性

まず、III-a 型または III-b 型で第1段階の反応が A に1次、その反応速度定数が k_1 、第2段階の反応が M に1次、その反応速度定数が k_2 であり、H および K の次数はいずれも 0 であるとするれば反応速度式は

$$\frac{dq_A}{dt} = k_1(1-q_A)$$

$$\frac{dq_M}{dt} = k_1(1-q_A) - k_2 q_M$$

となり、

$$Q_A = 1 - e^{-k_1 t} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$Q_M = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \{e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}\} \\ = \frac{S}{S-1} \{(1-Q_A)^{1/S} - (1-Q_A)\} \quad \dots\dots\dots(13)$$

となる。したがって

$$Y_M = \frac{S}{S-1} \left\{ \frac{(1-Q_A)^{1/S}}{Q_A} + 1 - 1/Q_A \right\} \quad \dots\dots\dots(14)$$

となり、 $Q_A = 1 - S^{S/(1-S)}$ のとき、 Q_M は最大値を与える。III-b で $K=H$ とし、第1段階の反応が A および H にそれぞれ1次、第2段階の反応が M と H とに各1次とする反応速度式は

$$\frac{dq_A}{dt} = k_1[A]_0(1-q_A)(r-q_A-q_X)$$

$$\frac{dq_M}{dt} = k_1[A]_0(1-q_A)(r-q_A-q_X) - k_2[A]_0 q_M(r-q_A-q_X)$$

となる。ただし、 r は原料中の A に対する H のモル比、 q_X は X の生成率とする。この場合にも Y_M は (14) 式と同じ形になる。図 2 に曲線 A でこの場合の S と Q_M の最大値を与える Q_A の値 Q_{Amax} との関係を示した。

2. 非同次逐次反応に対する III 型選択性 III-a 型で第1段階の反応が A に1次、第2段階が M に0次のとき、反応速度式は

$$\frac{dq_A}{dt} = k_1(1-q_A)$$

$$\frac{dq_M}{dt} = k_1(1-q_A) - k_2/[A]_0$$

となり

$$Q_M = Q_A - \frac{1}{S[A]_0} \ln \frac{1}{1-Q_A} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$Y_M = 1 - \frac{1}{S[A]_0 Q_A} \ln \frac{1}{1-Q_A} \quad \dots\dots\dots(16)$$

となる。

III-b 型で第1段階の反応が A および H にそれぞれ1次、第2段階が0次ならば

$$\frac{dq_A}{dt} = k_1[A]_0(1-q_A)(r-q_A)$$

$$\frac{dq_M}{dt} = k_1[A]_0(1-q_A)(r-q_A) - k_2$$

となり

$$Q_M - Q_A = \frac{1}{S[A]_0(r-1)} \ln \frac{r-Q_A}{r(1-Q_A)} \quad \dots (17)$$

$$Y_M - 1 = \frac{1}{S[A]_0(r-1)Q_A} \ln \frac{r-Q_A}{r(1-Q_A)} \quad \dots (18)$$

となる。

また、Ⅲ-b型で第1段階の反応が、A および H に 1 次、第2段階の反応が M に 0 次、H に 1 次ならば (15), (16) と同じ結果が得られる。第2段階の反応が M に 1 次、H に 0 次の場合には

$$\frac{dq_A}{dt} = k_1[A]_0(1-q_A)(r-q_A)$$

$$\frac{dq_M}{dt} = k_1[A]_0(1-q_A)(r-q_A) - k_2q_M$$

となり、 $r \neq 1$ で $S[A]_0(r-1) \gg 1$ ならば近似的に

$$Q_M = Q_A - \frac{1}{S[A]_0(r-1)} \left\{ r \ln \frac{r-Q_A}{r} - \ln(1-Q_A) \right\} \quad \dots (19)$$

$$Y_M - 1 = \frac{1}{S[A]_0(r-1)Q_A} \left\{ r \ln \frac{r-Q_A}{r} - \ln(1-Q_A) \right\} \quad \dots (20)$$

となる。

以上述べたように、特殊の場合を除き収率は触媒の選択性だけではきまらずに、反応率の函数であるから触媒の選択性を比較するには同一反応条件で同一の反応率における収率で比較するか、あるいは反応速度定数を別々に実測しなければならない。灯軽油を接触分解してガソリンを製造するクラッキングの工程にはシリカ・アルミナ触媒や、シリカ・マグネシア触媒が広く用いられているが、この場合の反応は石油炭化水素の炭素・炭素結合の開裂によりガソリン留分に入る生成物を得ることを目的として行われるので、ガソリン留分より低沸点のガス状炭化水素の生成は好ましくない。この目的に使われる触媒はガソリン留分の炭化水素の生成に対して高い活性が要求されるが、その二次的分解を余り促進しないような選択性がなければならない。この触媒の試験法は触媒供給者および需要者の立場からいろいろ提案されているが、いずれも一定反応条件で一定量の触媒により得られるガソリン量の原料油に対する比をもって活性の尺度としている。これらの方法では触媒の活性そのものの試験というよりは、これと選択性との総合的判定が行われることになる。選択性だけを問題にするなら一定反応率でガソリン収率を比較した方が合理的で、活性の試験はむしろそのさいの接触時間または空間速度で比較すればよいが、反応率一定の点を求める手続きがやや面倒なために上記の方法が行われているのであろう。

III. 触媒の選択性を左右する因子

上に述べたように特定の生成物の収率は触媒の性質だけでなく、反応条件によっても変化する。すなわち、反応時間、あるいは反応率、原料成分の組成、濃度、あるいは圧、および温度によって変わる。これらの因子のうち温度は触媒の選択性に影響を与える。

1. 反応温度による選択性の変化 触媒の選択性 S は一定温度における主反応速度定数 k_1 の副反応速度定数 k_2 に対する比 k_1/k_2 として定義したが、 k_1 も k_2 も一般に Arrhenius 式にしたがって温度と共に変化し、主反応および副反応の活性化熱をそれぞれ E_1 および E_2 とすると、 $\ln S$ は絶対温度 T の逆数に直線的に変化し、その比例定数は $(E_2 - E_1)/R$ で与えられることは先に同次併発反応の例で説明したが、その他の場合にも一般に成立する。しかし、I および III 型では反応の律速過程の反応速度が直接選択性に影響するが、反応温度が変わると律速過程が変化する場合がありうるので、選択性も変化することが考えられる。

2. 触媒物質に固有な本質的選択性 ここで触媒活性の根源について述べることはできないが、触媒の選択性の尺度として、2 種の反応に対する活性の尺度である反応速度定数の比で表わされる選択率を用いるとすれば、各種の反応に対する各種触媒の活性を経験的事実から整理しておくことが、選択性のよい触媒を選定する有力な助けとなると思われる。この目的には定量的な選択率を求めるのは無理であるから、一応定性的な性質を十分にきわめておくのがよいと思われる。

3. 触媒細孔と選択性 実用に供される固体触媒は一般に多孔質で、その表面積の大部分は細孔内壁によって与えられている。この細孔の形、すなわち幅と奥行とはまちまちで、恐らく微結晶界面などの割れ目や空洞などがあり、入口の狭いものもあれば奥がふさがっているものもあろう。これら細孔を模型的に考えて半径が均等な円筒とし、その半径を r 、 r の触媒全体についての平均値を $\bar{r}$ とする。多孔質触媒では $\bar{r}$ は数～数百 Å 程度のものが多い。 $\bar{r}$ が小さいと原系物質中の最も拡散速度の遅い成分、たとえば A の細孔内拡散速度が、その物質 A の細孔内での反応による消失速度より遅くなる可能性があるとして、細孔内に A の濃度勾配を生ずることになる。このため細孔内壁の全表面が外界に露出している場合に比べると見掛けの反応速度がおそくとなると考えられる。この現象について最初に解析したのは Thiele²⁾ であり、その結果を触媒の選択性と結び付けたのは Wheeler²⁾ である。氏らの取扱法では原系物質の細孔

内拡散だけを考慮しているが、生成系の流出をも考慮する必要がある。しかし完全な解析は複雑であり、さらに検討を要するので、ここでは往路の拡散だけ考えた Wheeler の結論を簡単に紹介しておく。

細孔内における見掛けの反応速度の、細孔内壁の全表面が外界に露出しているとしたときの反応速度に対する比を触媒表面の利用効率 E とすると、 E は細孔内で起る反応が拡散成分 A について1次、他の成分について0次のとき、Thiele³⁾ によって次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{h} \tanh h$$

ただし、 h は触媒の表面における反応速度定数を k^0 、 A の細孔内での拡散係数を D_A とすると

$$h = a\sqrt{k^0/D_A}$$

で与えられる。ここに a は触媒に固有な定数で $\sqrt{r}$ に逆比例し、触媒粒径に比例する。また

$$\frac{1}{h} \tanh h = \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}} = 1 - \frac{h^2}{3} + \frac{2h^4}{15} - \dots$$

であるから、 $\bar{r}$ が大きく、 $h \ll 1$ ならば E は1となり、 $\bar{r}$ が小になると E は1より小となる。

触媒の選択性の大きさを主反応1と副反応2との反応速度定数の比 k_1/k_2 、すなわち S で表わすことにしたが、反応1および2についての h の値、 h_1 および h_2 が $\bar{r}$ によって変化するので、 S も変化することがありうるわけである。次に1次同次反応について各型の選択性を考えてみよう。

I型選択性では

$$S = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1^0 E_1}{k_2^0 E_2} = \sqrt{\frac{k_1^0 D_B}{k_2^0 D_A}} \frac{\tanh h_1}{\tanh h_2} \dots (21)$$

となり、 $h \ll 1$ ならば $S = k_1^0/k_2^0$ 、また $h \gg 1$ ならば $S = \sqrt{k_1^0 D_B/k_2^0 D_A}$ となる。

II型では反応1および2によって同じ原系物質 A が消費され、その A の細孔内拡散が遅い場合を問題としているのであるから、この場合の触媒表面の利用効率 E_{12} は両反応に共通で

$$E_{12} = \frac{1}{a\sqrt{(k_1^0 + k_2^0)/D_A}} + \tanh [a\sqrt{(k_1^0 + k_2^0)/D_A}]$$

で与えられる。したがって

$$S = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1^0 E_{12}}{k_2^0 E_{12}} = \frac{k_1^0}{k_2^0} \dots (22)$$

となり、選択率は細孔の有無に無関係に一定である。

III型では一様な半径 r の円筒状細孔を考え、その入口から X なる距離における A および M の濃度をそれぞれ $[A]$ および $[M]$ とすると、入口からの M の流入量は細孔内での B の消失量と A からの生成量の差に等しいから

$$\pi r^2 D_1 \frac{d^2 [M]}{dx^2} = 2 \pi r (k_2^0 [M] - k_1^0 [A])$$

また A について

$$\pi r^2 D \frac{d^2 [A]}{dx^2} = 2 \pi r k_1^0 [A]$$

である。細孔の長さを L 、 A および M の細孔入口における濃度をそれぞれ、 $[A]^0$ 、 $[M]^0$ とすると上式を解いて次の関係が得られる。

$$\frac{[A]}{[A]^0} = \cosh[h(1-x/L)] / \cosh h \dots (23)$$

$$\frac{[M]}{[M]^0} = \left(1 + \frac{[A]^0}{[M]^0} \frac{S}{S-1}\right) \frac{\cosh\left[\frac{h}{\sqrt{S}}(1-x/L)\right]}{\cosh[h/\sqrt{S}]} - \dots$$

$$\frac{[A]^0}{[M]^0} \frac{S}{S-1} \frac{\cosh(1-x/L)}{\cosh h} \dots (24)$$

(23)、(24) 式を用いて細孔入口における A に対する M の変化率 $-d[M]^0/d[A]^0$ は、 $h \ll 1$ ならば

$$-\frac{d[M]^0}{d[A]^0} = 1 - \frac{1}{S} \frac{[M]^0}{[A]^0} \dots (25)$$

$h > 3$ ならば

$$-\frac{d[M]^0}{d[A]^0} = \frac{\sqrt{S}}{1+\sqrt{S}} - \frac{1}{\sqrt{S}} \frac{[M]^0}{[A]^0} \dots (26)$$

となり、 M の収率は $h \ll 1$ のとき (24) 式で、また $h > 3$ のときは

$$Q_M = \frac{S}{S-1} [(1-Q_A)^{\frac{1}{\sqrt{S}}} - (1-Q_A)] \dots (27)$$

で与えられる。図2に曲線Bで S と Q_M の最大値を与える Q_A の値 Q_{Amax} の関係を示した。

すなわち、I型およびIII型では $\bar{r}$ が小さいが、主反応の速度定数が大きいとき、選択率および収率が低下する。またそのとき粒径の大きい触媒を用いるほど選択率は低下するから、触媒を成型するとき、微粒子を固める方が、初めから大きな粒子となっているものを用いるより選択性の大きい触媒が得られることになる。

4. 毒作用 固体触媒の触媒能の多元性を適当な毒性物質を用いて選択的に被毒し、その性質を単純化することによってその触媒の選択性を向上させる方法はかなり以前から行われている。

たとえばパラジウム触媒に鉛塩を添加した Lindlar⁴⁾ の触媒、あるいはセレン被毒したニッケル触媒⁵⁾ による $-C \equiv C-$ 結合の $-CH=CH-$ 結合へまでの部分還元、硫化水素または二硫化炭素であらかじめ処理したニッケル触媒(いわゆる硫化ニッケル触媒でニッケルは Ni_3S_2 となっている)によるジオレフィンのモノオレフィンへまでの還元⁶⁾ などがある。金属触媒の活性に対する毒性物質の効果については Maxted⁷⁾ の広範な研究があるが、

氏のいわゆる毒性係数, すなわち毒性物質を加えないときの反応速度定数 k_0 と濃度 c なる毒性物質の存在下における反応速度定数 k_c とより

$$k_c = k_0(1 - \alpha c)$$

で与えられる α は毒性物質と反応および触媒の種類とによって異なるが, 毒性物質が同一なら, 同じ種類の反応に対してほぼ同程度の値をとる。ここに同じ種類の反応といったのはたとえば, $-C\equiv C-$ の部分水素化, $-CH=CH-$ の飽和, $-CHO$ の還元, 芳香族環の飽和, ニトリルのアミンへの還元, ニトロ化合物のアミンへの還元などのおおのに属する反応のそれぞれという意味である。したがって異なる官能基の関与する2種の反応について触媒の選択性を向上させる手段としてこの毒作用の応用が有効である。酸化物触媒には多元的活性をもつものが少なくない。アルミナゲルは単独でも 500°C 付近で強い酸性を示し, 固体酸として作用するため, これを n -ブタノールの脱水反応に用いると1-ブテンのほかにも多量のシスおよびトランス2-ブテンを生ずるが, この触媒にあらかじめアルカリを加えておくと二重結合の転位はいちじるしく抑制され, 1-ブテンに富む生成物が得られる。しかしアルカリをアルミナに対して3%以上加えると脱水反応が抑制され, 脱水素反応によるアルデヒドの生成が顕著に見られるようになる。またアルカリを添加したアルミナ触媒を用いるとアセチレンとアンモニアとの反応においてピリジン塩基の生成がほとんど完全に抑制され, アセトニトリル生成の選択率を99%以上にすることができる。

5. 担体の影響 担体として用いられる物質の種類によってはそれが触媒物質を変質させたり, 担体自身が活性をもって副反応を促進したりする場合もある。単純な担持作用だけが見られる場合でも, 触媒物質と担体物質の量の比によって得られる担体付き触媒の選択性が変化することがある。触媒物質に対する担体物質の量を増していくと, ある範囲では担体付き触媒の一定質量当りの活性はほとんど変化しないが, ある一定値以上に担体の割合を増すと活性は急に低下する。この現象について Kobozev⁸⁾ がいわゆる“migration zone”を考えて説明を加えているが, それはともかくとして, この急変する触媒の担体に対する濃度は反応の種類に固有であるから, 担体量を適当にすることによって選択性を改善できる場合がある。パラジウム触媒を用いてアセチレンの水素化を行う場合, エタンの生成を抑えエチレン生成の選択性を大きくするには, ケイソウ土担体を用いるとき, パラジウム:ケイソウ土重量比を1:1000程度にすることがきわめて有効である。活性白土を担体とする

場合には1:1000~1:10000の範囲でよく, 1:200000以上になるとエチレン生成も緩慢になる。

担体として多孔質物質を用いると前節で述べたような細孔の影響が現われてくるはずである。

担体の種類によって触媒の選択性が変化する原因には上記のほか, 担体物質の種類による本質的なものがある。これには担体物質が2次的に生成物に対して触媒作用をおよぼす場合と, 触媒本体との複合作用を示す場合とが考えられている。担体物質としては生成物の分解, その他の副反応による損失をきたさない物質であることが望ましいが, 多孔質物質では完全に不活性なものが少なく, 往々にしていくらか活性のあるものを使うことを余儀なくされることがあるが, あらかじめ検討しておく必要がある。ケイソウ土は比較的不活性であることが, 担体として賞用される所以であろう。エチレンの酸化による酸化エチレンの合成に用いられる銀触媒は担体ではなく, 用いる場合にもカーボランダムのような完全に不活性のものを担体としている。カーボランダムは酸化エチレンの異性化によるアセトアルデヒドの生成およびその分解, 酸化などの副反応に対して不活性であるからよいので, もしシリカ・アルミナなどを担体としたら選択性はいちじるしく悪くなるであろう。アルキルベンゼンの水素化分解を行う場合に用いるニッケル触媒の担体としてケイソウ土を用いると側鎖アルキル基は炭素原子一つずつ切れてメタンとなり, 結局トルエンおよびベンゼンを与えるが, シリカ・アルミナのような固体酸を担体として用いるとプロパンを単位として切れてゆく。これは担体と触媒物質との複合作用によるものであろう。プラットホーム用触媒にはアルミナを担体とした白金が用いられるが, この触媒を用いるとパラフィン炭化水素の骨格異性化も起るとされている。ニッケル触媒もシリカ・アルミナを担体とすると同様の反応に活性を示すことが知られている。

6. 不純物による選択性の低下 触媒が不純物を含む場合にその活性が変化し, あるときはいちじるしい低下をきたすことがあるのはいうまでもないが, その不純物が独自に副反応に対して活性をもつために選択性が低下する場合もある。また原料中に含まれる不純物が触媒の活性をそこなう場合は毒作用としてよく知られているが, 主反応についての活性に影響を与えなくても選択性に悪影響を与える場合がある。このように触媒の選択性をそこなう物質の作用を選択性阻害作用 (Selectivity poisoning) という。この作用には上述のように主反応に対する毒作用と副反応に対する促進作用とがあるが, 後者が“poisoning”といわれる理由はないように思わ

れる。たとえば、クラッキングに触媒として用いられる活性白土は原料油中に含まれているイオウ化合物により活性低下をきたし、ガソリン収率がさがるが、その原因の一つに活性白土に含まれる鉄分による、選択性阻害作用が考えられている。このため特に天然白土を脱鉄処理した精製白土が耐イオウ性触媒 (S. R. Catalyst) として市販され、また合成シリカ・アルミナ触媒では鉄分を0.05%以下にしている。石油中にはまたバナジウムやニッケルなどの油溶性重金属化合物が含まれているが、これらがクラッキング触媒により吸着捕獲され、ガス化およびタールの生成を促進し、ガソリン生成に対する選択性を阻害するといわれている。

結 言

有機合成においては特に選択性のよい触媒を用いる必要が痛感されるが、どうしてその目的に合う触媒を探し出すかが問題なのである。それには各種触媒の性質を熟知することが必要なので、この目的には単に反応を行わせて触媒の選択性を調べるだけでなく、物理的測定も試

みる方がよい。それらの結果を総合して触媒の性質を単純化させるのも選択性を向上させる一つの方法である。ここに単純化するといったが、もちろん複合的性質が要求される場合もあるので、その要求される性質だけを取り出すという意味にご了解いただきたい。

文 献

- 1) たとえば T. S. Lee, "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions" Edited by A. Weissberger, p. 100, Interscience Publishers N. Y. 1953
- 2) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.* **31** 916 (1939)
- 3) A. Wheeler, "Advances in Catalysis" Vol. III p. 249, Academic Press N. Y. 1951
- 4) H. L. Lindlar, *Helv. chim. acta* **35** 446 (1952)
- 5) 管孝男, 触媒 第1集 p. 28 (1946)
- 6) B. S. Greensfelder, W. H. Peterson, *USP* 2,402,493 (1943)
- 7) E. B. Maxted, "Advances in Catalysis" Vol. III. p. 129 Academic Press N. Y. 1951
- 8) N. I. Kobozev, *Acta physicochimica USSR* **9** 805 (1938)

石 油 化 学 辞 典

工学博士 石 橋 弘 毅 編

日刊工業新聞社出版 (1958)

245頁 500円

編者がその自序においてのべられておるとおり、本書は石油化学工業および石油工業に関する用語を主とし、関連化学工業のおもな用語を加え、簡明に解説したものであるが、この種の辞典としてはわが国最初の刊行書であり、きわめて注目に値する。

石油化学という言葉の定義とその内容に対する考え方には、わが国においても多くの論議がある模様で、たとえばいわゆる有機合成化学の一部門とみなす向きもある。また石油化学と石油化学工業との字句の解釈にも問題があるようである。この論議は別として、とにかく内容的には広範囲であり、その集大成は非常に困難なことであるが、本書を通して初めて編者のご苦心とご努力を知り得た。

関連用語として、略語と商品名に関するほとんど完全

と思える集録は、本書の一つの大きな特徴と考えられる。すなわち基礎原料、中間体、製品等は日常略語あるいは商品名で呼称される場合が多く、ただちに理解しがたいのであるが、本書はこの唯一の解説書である。また簡単な定義、製法、性質、用途等を記述した専門用語は十分に役立つものと思われる。

いわゆる石油化学とその工業の発展は日進月歩であり、編者が指摘した改訂増補の機会は、他の科学部門と異なり、早いものとも思われるが、巻末の化合物と命名法、工業化学常用略語解等の付録はきわめて便利であるから、さらに本書に関連ある主要化合物の物理定義、おもな石油化学品の生産統計表等の追加をはかられてはと愚考している。

(野口静夫)