触媒化学からながめた石油化学

多 羅 間 公 雄*

Petroleum Chemistry from a View-Point of Catalyst Chemistry

Kimio TARAMA*

石油化学すなわち天然ガス、原油などからえられる炭化水素を主な素原料とする有機合成化学が注目され始めてから約30年になるが、有機合成化学協会の発足も丁度30年前であったことは誠に意味深いものがある。

さてわが国における石油化学工業の発展をかえりみると、1960年頃までの期間は石油化学関係の各種プロセスの企業化計画が具体化し、あいついで生産が緒についた期間であり、一応石油化学工業の基礎が確立した時期といえる。つづく数年間は技術的に一層充実した時期に入り、ポリプロピレン、アクリロニトリル、アセトンなどの新しい製造プロセスの企業化が相ついで始められた発展期にあたる。さらに1965年以降には生産規模の飛躍的な拡大が行なわれたことが注目すべきことであるが、それに伴ない当然原料問題、環境汚染問題など多くの難問が発生し、石油化学関係工業の質的、量的な転換が要望されるに至っている。

この石油化学の転換にあたっては当然有機合成化学の寄与が重要であり、この時にあたり創立30周年を迎える本協会の一層の発展を切望するものである。

またこの機会に触媒化学の立場から石油化学の現状を見直し、触媒を通じての技術革新の方策を考察し、石油化学工業の体質転換に資することは有意義なことと考える。

I. 石油化学における反応過程と触媒

石油資源からえられる炭化水素類は比較的反応性に乏しいものであるから、石油化学における第1段の工程としては、これら炭化水素に適当な反応性官能基を導入する過程が必要である。すなわち炭化水素の分解、脱水素、

異性化、脱水素環化などいわゆる炭化水素変換、改質の工程に始まり、酸素導入過程としての酸化反応、水和反応などのほか、ハロゲン化物、窒素化物、イオウ化物などを生成するハロゲン化、アミノ化、ニトロ化、スルホン化など各種反応過程が利用される。また石油化学につながる最大の化学工業である高分子合成化学工業への道程においてはいうまでもなく重縮合反応が最も重要な反応過程である。

これらの各反応過程が、反応性の高い第1次中間生成物の製造、さらにはこれらより利用度の高い第2次中間生成物、あるいは有用な最終生成物への変換の過程を通じどのように駆使されているか、その概要を表1¹⁾に示す。

さてこれら諸反応過程においてはいずれも触媒が重要な役割を果しているのであるが、反応過程の種類別に代表的な触媒例とその使用条件を表2²⁾に示しておく。

II. プロセス開発の手順と触媒の役割

石油化学においては表1、表2に示されたように極めて多種類の反応過程が利用されているが、これらの反応プロセスが開発されるにあたってどのような要求が動機となり、どのような手順でその開発構想が推進されたかを考えることは新プロセスを開発する上で大いに参考となる。

まず第1の動機としては原料となる炭化水素あるいは中間生成物を利用する手段を求めるといった方向の動機が考えられる。たとえば表1-2にあるようにエチレンを利用し種々のものが造られているが中でもポリエチレン、塩化ビニルなどにはきわめて大量のエチレンが使われる。そのエチレン製造にはわが国ではナフサ分解法が主に採用されており、エチレンと同様に相当多量のプロピレン、C₄-留分などが副生する。したがってこれら炭化水素の利用法開拓が望まれ、表2-3、2-4に示したようなプロピレン、ブタン-ブテンの利用プロセスが種々

* 京都大学工学部石油化学教室 ()

* Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

表 1-1 石油化学における反応過程 (1)

表 1-2 石油化学における反応過程 (2)

表 1-3 石油化学における反応過程 (3)

表 1-4 石油化学における反応過程 (4)

表 1-5 石油化学における反応過程 (5)

表 2-1 石油化学における主な反応と触媒例 (1)

1. 酸化反応

主要触媒 { Pt, Ag, Cu₂O, V₂O₅, MoO₃, MnO₂, Co₂O₃ (金属, 金属酸化物)
 { HBr, NO, Cu-, Co-, Mn-有機酸塩
 { Ag⁺, Cu⁺, Pd²⁺ など金属イオン

反 応	触 媒	反 応 条 件
エチレン→酸化エチレン 空気	Ag-Al ₂ O ₃	250~280℃ 1~15 atm
エチレン→アセトアルデヒド 空気, 水溶液 (Wacker 法)	PdCl ₂ -CuCl ₂	~100℃, ~5 atm
プロピレン→アクロレイン 空気	Cu ₂ O-SeO-SiO ₂	250~320℃
ブテン-2→無水マレイン酸 空気	V ₂ O ₅ -MoO ₃ -軽石	~350℃
ベンゼン→無水マレイン酸 空気	V ₂ O ₅ -WO ₃ -P ₂ O ₅ -TiO ₂	~380℃
o-キシレン→無水フタル酸 空気	V ₂ O ₅ -K ₂ SO ₄ -TiO ₂ V ₂ O ₅ -SiC	~340℃ ~427℃
p-キシレン→テレフタル酸 空気, 液相	Co-, Mn-有機酸塩 +KBr	160~180℃ 10~20 atm
m-キシレン→イソフタル酸 水	(NH ₄) ₂ SO ₄ , S-化合物 H ₂ SO ₄	300~350℃ 2500~3000 psi
プロピレン→アクリロニトリル NH ₃ , 空気	モリブデン酸ビスマス-SiO ₂	400~500℃ 水蒸気
トルエン→ベンゾニトリル NH ₃ , 空気	Sb ₂ S ₃ -UO ₂ -SiO ₂ V ₂ O ₅ -MoO ₃ -P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	~480℃ ~450℃
アセトアルデヒド→酢酸 空気, 液相	Mn(CH ₃ COO) ₂	~80℃
シクロヘキサノン→アジピン酸 氷酢, 空気	Mn(CH ₃ COO) ₂	~100℃

表 2-2 石油化学における主な反応と触媒例 (2)

2. 水素化反応

主要触媒 { Pt, Rh, Pd, Ni, Co, W, Cu, Fe (金属)
 { 銅クロマイト, ZnO-Cr₂O₃, V₂O₅, ZnO, WO₃, MoO₃, Cr₂O₃ (酸化物)
 { Mo, Co, Ni, W などの硫化物, Ag, Cu, Hg などのイオン
 { Co ヒドロカルボニル, Co(CN)₅, その他金属水素化錯体

反 応	触 媒	反 応 条 件
アセチレン→エチレン	Pd~Ag	110℃, 50 psi
ベンゼン→シクロヘキサノール	Ni-珪藻土	200~400℃ 100 atm
フェノール→シクロヘキサノール シクロヘキサノン	Ni-珪藻土	~150℃, 200atm
不飽和アルデヒド, ケトン→不飽和アルコール	Pd-C	~215℃, 70 psi
ニトロベンゼン→アニリン	ラネー Cu-Cd	225~240℃ 5~60 atm
ニトリル→アミン	Cu-軽石	200~300℃
アセト酢酸エチル→1,3-ブタンジオール	Ni-Cr ₂ O ₃ -軽石	"
グルタル酸→1,5-ペンタンジオール	CuCr ₂ O ₃	~150℃, 330 atm (エタノール中)
p-メチル塩化ベンジルの脱塩化水素	Re	~250℃, 180 atm (水中)
重油の水素化脱硫	Pd-C	~200℃
	CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ (硫化)	300~450℃ ~200 atm

表 2-3 石油化学における主な反応と触媒例 (3)

3. 脱水素反応

主要触媒 { 水素化反応の触媒, Cu-, ZnO, Cr₂O₃ など
 { 酸化脱水素の場合は酸化反応の触媒

反 応	触 媒	反 応 条 件
ブタン→ブタジエン	KBr-AgBr-Al ₂ O ₃ (I ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ O)	~500℃
n-ブテン→ブタジエン	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	~600℃, 水蒸気
2-メチルブタン, 2-メチル-1-ブテン→ (Shell 法)	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃	" 水蒸気
イソブレン		

反 応	触 媒	反 応 条 件
メタノール→ホルマリン 空 気	Cu, Ag 網	300~500°C
sec-ブタノール→メチルエチルケトン 空 気	ZnO ₂	400~550°C
エチルベンゼン→スチレン	ZnO-Al ₂ O ₃ -K ₂ CrO ₄ -K ₂ SO ₄ MgO-Fe ₂ O ₃ -CuO-K ₂ O	~600°C, 水蒸気 "
n-ヘキサン→ベンゼン	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	~400°C
プロピオニトリル→アクリロニトリル 空 気	Cr ₂ O ₃ -WO ₃ -K ₂ O-珪藻土	~300°C

表 2-4 石油化学における主な反応と触媒例 (4)

4. 炭化水素変換改質反応

主要触媒 { SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, MoO₃-Al₂O₃, Cr₂O₃-Al₂O₃,
Pt-Al₂O₃, 金属イオン交換ゼオライト, AlCl₃, ZnCl₂,
BF₃, HF, H₃PO₄, 白土類など酸性触媒

反 応	触 媒	反 応 条 件
分解 Houdry 法	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 活性白土	450~525°C 1.4~2.1 atm
不均化		
トルエン→ベンゼン, キシレン	V ₂ O ₅ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	~550°C, 30 atm
プロピレン→エチレン, ブテン	Mo 酸化物-Al ₂ O ₃ WCl ₆ +AlRCl ₂	100~250°C ~50°C, エタノール中
アルキル化		
ベンゼン→→エチルベンゼン エチレン	固体リン酸 AlCl ₃ (塩化エチル)	~300°C, 600 psi ~95°C, 5 psi
脱アルキル		
トルエン→ベンゼン	Pd-C	500~600°C 40 atm
異性化		
n-ブタン→i-ブタン	AlCl ₃ -SbCl ₅ Pt	~95°C, 20~25 atm 370~430°C H ₂ -加圧
キシレン	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ AlCl ₃ -ボーキサイト	450°C, 175 psi 100~150°C 14~16 atm
プラットホーミング	Pt 塩化物-Al ₂ O ₃	450~500°C 400~750 psi

表 2-5 石油化学における反応と触媒例 (5)

5. 重合反応

低重合用 (H₂SO₄, H₃PO₄ など酸性触媒, Ziegler 型触媒)
主要触媒 { 高重合用 (i) ラジカル重合 { 連鎖開始剤 (過酸化物)
Redox 触媒として Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Ag などのイオン
{ ZnCl₂, BF₃, BBr₃, ECl₃, AlCl₃, AlBr₃, SnCl₄,
{ TiCl₄, TiBr₄, CrO₃-SiO₂-Al₂O₃ など酸性触媒
(ii) カチオン重合 {
(iii) アニオン重合 { アルカリ金属, 金属水素化物, 金属アルキル化合物 (イオ
(配位アニオン化エネルギーの小さな金属の) Ziegler, Natta 触媒
重合)

反 応	触 媒	反 応 条 件
エチレン→ポリエチレン	高压法 O ₂ 中圧法 CrO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Phillips 法) 中圧法 MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -NaH (Standard 法)	190~210°C, ~1500 atm 150~180°C, 30 atm 100~300°C, 60 atm
エチレン→ブテン	低压法 TiCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃ (Ziegler 法)	60~80°C
プロピレン→ポリプロピレン	Al(C ₂ H ₅) ₃ +Ni	100°C, 40 atm
プロピレン→低重合物 (ドデセン)	TiCl ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	50~100°C, 1~100 atm
イソブチレン→高重合物	H ₃ PO ₄ -珪藻土	150~225°C, 30~85 atm
スチレン→ポリスチレン	AlCl ₃	-100°C
アセチレン→モノビニル	過酸化ベンゾイル	60~80°C
アセチレン	Cu ₂ Cl ₂ -NH ₄ Cl	60~70°C
アセトアルデヒド→ポリエーテル	Al ₂ O ₃	-70°C

表 2-6 石油化学における主な反応と触媒例 (6)

6. 水和, 脱水, 縮合, 加水分解, エステル化反応

主要触媒 { 酸触媒, 硫酸, リン酸, シリカゲル, 白土類, $\text{ZnO} \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2$,
強酸性, 強塩基性イオン交換樹脂, その他酸塩基触媒

反 応	触 媒	反 応 条 件
エチレン $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ エタノール	98% 硫酸	45~80°C, 7~35 atm
プロピレン $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ イソプロパノール	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	~180°C, 5 atm
アセチレン $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ アセトアルデヒド	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HgSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	70~80°C
エチレンオキシド $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ エチレングリコール	強酸または強塩基イオン交換樹脂	~95°C
アセトアルデヒド + ホルムアルデヒド $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ アクロレイン	水ガラス-シリカゲル	300°C
メタノール + $\text{NH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ メチルアミン	Al_2O_3	380~450°C, 50 atm
アジピン酸 + $\text{NH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ アジポニトリル	シリカゲル	320~400°C
酢酸エチルの加水分解と逆反応のエステル化	強塩基, 強酸	20~30°C

表 2-7 石油化学における主な反応と触媒例 (7)

7. ハロゲン化反応

主要触媒 (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_3 , CuCl_2 , SnCl_4 , PCl_3 , I_2 , 活性炭, SiO_2)

反 応	触 媒	反 応 条 件
エチレン + $\text{Cl}_2 \rightarrow$ 塩化物	AlCl_3 , FeCl_3	80~130°C, 2~3 atm
$\xrightarrow{\text{空気}}$ 塩化物	CuCl_2	400~450°C
ベンゼン + $\text{HCl} \xrightarrow{\text{空気}}$ 塩化物	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	230~250°C

8. その他の反応

反 応	触 媒	反 応 条 件
(i) Reppe 反応 アセチレン + ホルムアルデヒド $\rightarrow$ プロパギルアルコール	Cu -アセチリド- SiO_2	~100°C, 15 atm
アセチレン + $\text{CO} + \text{ROH} \rightarrow$ アクリル酸エステル	NiI_2	~170°C, 30 atm
(ii) Oxo 反応 (ヒドロホルミル化) $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	Co -ヒドロカルボニル	110~140°C, 100~250 atm
(iii) Henkel 法 フタル酸 $\rightarrow$ テレフタル酸	KOH - CdO	400~420°C, CO_2 20 atm
第2法 安息香酸 $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ テレフタル酸	K_2CO_3 - CdCO_3	~400°C, 10~50 atm
第3法 ベンゼン $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ テレフタル酸	K_2CO_3 - Cd , Zn ハロゲン化物	~400°C, 1000 atm
(iv) Dow 法 安息香酸 $\xrightarrow{\text{空気}}$ フェノール	安息香酸 Cu , Mg	~250°C
(v) テロメリゼーション ($\text{XY} + n\text{A} \rightarrow \text{X}(\text{A})_n\text{Y}$) CCl_4 + エチレン $\rightarrow$ テトラクロロアルカン	開始剤アゾビスイソプロピロニトリル	90~95°C, 140~150 atm

開発されたのである。

一方ある必要な中間生成物とか望ましい性質を備えた製品を合成する目的で種々反応過程を工夫, 改良して新しいプロセスに仕上げるやり方もある。この方法は比較的まとをしり易いので良く用いられる手法である。たとえば酢酸を製造するには表 3³⁾ に示したように, メタン, エチレンからナフサに至るまできわめて広範囲の原料を利用する方法が提案されており, また 6-ナイロン,

ポリアミドなどの原料となる中間生成物カプロラクタムの製造にも表 4⁴⁾ にあげたように多くのプロセスが開発されている。これらのプロセスのうちどの方法が選ばれるかについては当然原料問題とか中間副生成物の処理の問題などが考慮される。

このような動機にもとづいて考え出された反応過程を具体化するにあたって第 1 に必要な手順は, その反応が起りうるかどうかの熱力学的検討である。

表 3 酢 酸 製 造 法

1. メタノール+CO	Co(O ₂ CH ₃) ₂ -CoI ₂ 250°C, 680 atm	BASF 法
2. エチレン酸化	Rh-CH ₃ I または HI 175~245°C, 1~15 atm	Monsanto 法
3. エチレン $\xrightarrow{\text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2}$ アセトアルデヒド $\xrightarrow{\text{酢酸 } 40^\circ\text{C}}$ 酢酸	貴金属, 100~300°C	Halcon 法
4. エチレン $\xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_3]{\text{水和}}$ エタノール $\xrightarrow[\text{金属}]{\text{酸化}}$ 酢酸		Höchst-Wacker 法
5. プロピレン $\xrightarrow[\text{液相 HNO}_3]{\text{酸化}}$ 酢酸+CO ₂ (1段 0.3°C, 2段 30~80°C)		
6. ブタン加圧液相酸化		Celanese 法
7. ブテン (B-B 留分) 酸化		Chemische Werke Hüls 法
8. ブタノール酸化	バナデート触媒	"
9. ブテン-1, -2 $\xrightarrow[\text{酢酸 } 100\sim 120^\circ\text{C}, 15\sim 25\text{ atm}]{\text{酸化}}$ sec-ブチルアセテート $\xrightarrow[\text{液相, } 200^\circ\text{C}, 60\text{ atm}]{\text{酸化}}$		Bayer 法
10. ナフサ液相酸化		B.P. Chemical 法

この反応過程を組立てるいくつかの化学反応式をつくり、その反応の反応熱、自由エネルギー変化(平衡定数)を求めて、有利な反応条件特に反応温度、反応圧などを想定するのであるが、今日では多くの化合物について必要な熱力学的データ⁵⁾が整備されているので、この検討は比較的容易である。しかし異相系特に固体を含む反応系の場合には固体の構造変化とか状態変化、溶液相では混合、溶媒和などに関連したデータが不足していることがある。

さて熱力学的検討で実現の可能性が確かめられるとつぎはその反応に適した触媒を選ばなければならない。この至適触媒の決定段階が新プロセス開発にあたっては最も手間のかかるところであり、試行錯誤的実験を繰返さなければならない場合が多い。この試行実験に供する触媒の選定を如何に要領よくやるかがプロセス開発の能率を左右するといっても過言でない程である。

この触媒選定にはまず関与する反応の性格を見極めてそれに適した触媒を選ぶ訳であるが、化学反応を大きく分類するとプロトン移行あるいは電子対授受を伴う酸塩基反応、いわゆる極性反応(1)、電子移行による酸化還元反応(2)および原子あるいはラジカルの生成とその反応を含むいわゆるラジカル反応(3)の三種に大別できる。現実利用される反応過程の性格はその内容がかなり複雑であり、上述の三種の反応に簡単に分属できず、これらの中間的な性格のものとか、これらの組合された性格の反応が多く、触媒の選定も簡単ではない。しかし

従来多くの経験的事実から導かれる経験則は一応これらの反応に適した触媒の選定の目安となる⁶⁾。

(1)の反応のうちプロトン移行反応においてはよく知られているようにプロトン授受能を持つ Brönsted 酸、塩基が触媒となり、その活性 k_a (触媒定数) はその酸の解離平衡定数 K_a を目安として Brönsted の触媒則によって求めることができる。また電子対の授受を伴う反応においては Lewis 酸、塩基が触媒として働くが、Lewis 酸(広義の電子授受容体、主として金属イオン)とその配位子となる Lewis 塩基(広義の電子供与体)の組合せによって生成する結合の性格が、イオン結合的なものから共有結合的なものまでかなり広範囲にわたるためその活性の目安も簡単に求めることができない。しかしこれら Lewis 酸、塩基を Hardness, Softness の概念で整理する方法が提案されている⁷⁾。表 5 はその分類表であり、Hard な酸と Hard な塩基とはイオンの結合により錯体をつくりやすく、Soft な酸と Soft な塩基の間では共有結合により安定な錯体を生成する。この整理法は Lewis 酸特に金属イオンの触媒作用を考察する上に有効で、たとえば御園生ら⁸⁾は金属イオンの Y 値[ここに Y は $Y=10(I_n/I_{n+1}) \times (r_i/\sqrt{n})$ で I_n, I_{n+1} はそれぞれ $M^{(n-1)+}, M^{n+}$ のイオン化ポテンシャル、 r_i はイオン半径、 n は電荷]を定義し、これが 2.8 より小なる金属イオンは Hard な酸、3.2 より大なるものは Soft な酸であり、それらの錯体の安定度定数 K_{ij} ($\log K_{ij} = -\log K_{ij}$) がこの Y 値と電気陰性度から求まる X 値[ここ

表 4 カプロラクタム製造法

表 5 Lewis 酸, 塩基の分類

(a) Lewis 酸

Hard	Soft
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ³⁻ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺
Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺	Tl ³⁺ , Ti(CH ₃) ₃ , BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃
N ³⁺ , Cl ³⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ CH ₃ Sn ³⁺	GaCl ₃ , GaI ₃ , InCl ₃ RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺
Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ Pu ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Hf ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ UO ₂ ²⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ , VO ²⁺ , MoO ³⁺	I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ I ₂ , Br ₂ , ICN, など
Be(CH ₃) ₂ , BF ₃ , B(OR) ₃ Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ , SO ₃ RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ I ⁺ , I ³⁺ , Cl ⁺ , Cr ⁶⁺ HX (水素結合分子)	トリニトロベンゼンなど クロラニル, キノンなど テトラシアノエチレンなど O, Cl, Br, I, N, RO ⁺ , RO ₂ ⁺ M ⁰ (金属原子) 金 属 CH ₂ , カルベン
境 界 域	
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺ , Ru ²⁺ , Os ²⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , GaH ₃	

(b) Lewis 塩基

Hard	Soft
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	R ₂ S, RSH, RS ⁻ I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P CN ⁻ , RNC, CO C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , H ⁻ , R ⁻
境 界 域	
C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₆ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂	

注: Rはアルキルまたはアリル基を示す

に $X_i = x_i^2/10$ で, $x_i = x_{M^0} + (\sum I_n)^{1/2}$, x_{M^0} は金属の電気陰性度との関数としてつぎの式から求められるとした。

$$pK_{ij} = \alpha_j X_i + \beta_j Y_i + r_j$$

(α, β, r は配位子の種類により定まる定数)

したがってこれら金属錯体のできやすさとか安定性がその触媒としての活性を支配するような反応では, X, Y がその活性の目安となる。

つぎに (2) の反応の起りやすさは平衡論的ではあるが酸化還元電位 E^0_{ox} が目安となり, これの差 $4E^0_{ox}$ が大きい物の間の反応が起りやすい。金属イオン錯体の酸化還元電位 $E^0_{M^{m+}}$ は上述の安定度定数と次式の関係がある⁹⁾。

$$E^0_{M^{m+}} = E^0_{aq} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_m}{K_{(m-n)}}$$

(E^0_{aq} は水和イオンの E^0_{ox} , K_m , $K_{(m-n)}$ は M^{m+} , $M^{(m-n)+}$ の安定度定数, F はファラデー定数, n は電気当量)

(3) の原子的, ラジカル的の反応は酸素酸化とか水素化反応などの気相反応に例が多い。この種の反応に対する固体触媒の活性は解離吸着能が目安となり, 反応物の吸着結合エネルギーの総和が, 反応に伴って解裂, 生成する結合の結合エネルギーの総和の半分の値を示すとき最も活性が大であるとするいわゆる Balandin 則¹⁰⁾が適合し, 火山型活性パターンを示す例がかなりある。

酸素酸化反応に対する活性は触媒の酸素交換能が, 水素化反応に対する活性はその触媒による水素同位元素交換反応活性がそれぞれ目安にされ, 活性序列が与えられている⁶⁾。

しかしこれらの反応では反応の選択性が問題となることが多く, 反応機構をよく検討して, それに含まれる反応過程の性格を明らかにして, それぞれに適した触媒を選ばなければならない。

この触媒選定の手順の一例として Dowden¹¹⁾ がナフサの水蒸気改質で合成ガスを製造する方法の触媒を選んだ手順を紹介しておく。

表 6 スチームリホーミングの成分反応

分類	反 応	$\Delta G_{900^\circ K}$ (kcal/mol)	反応型
目的 反応	$C_4H_{10} + 4H_2O \longrightarrow 4CO + 9H_2$	-48.2	
	$C_4H_{10} + 8H_2O \longrightarrow 4CO_2 + 13H_2$	-53.9	
P	$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$	+1.9	脱水素
	$C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_6 + CH_4$	-13.2	脱メタン
	$C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6 + H_2$	+2.1	脱水素
	$C_4H_8 \longrightarrow 2C_2H_4$	-3.5	分解
CS	$C_4H_8 + H_2O \longrightarrow C_4H_9OH$	+21.5	水 和
	$CH_3-CH=C=CH_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5COCH_3$	-4.3	"
	$CH_3-C \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3$	-4.8	"
	$C_2H_5-CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow C_3H_7 + HCHO$	+7.75	水 蒸 気 解
	$C_2H_5-CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5CHO$	-2.9	"
	$CH_3CH=C=CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_2=CHCH_3 + HCHO$	-3.0	"
PC	$C_4H_9OH \longrightarrow C_3H_7CHO + H_2$	-9.7	脱水素
	$C_4H_7CHO \longrightarrow C_4H_8 + CO$	-28.8	脱カルボニル
	$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2=C=O$	-8.0	分 解
	$CH_2=C=O + H_2O \longrightarrow CH_3COOH$	-4.9	水 和
	$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$	-29.7	脱炭酸
CSQ	$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$	-0.5	メタンリホーミング
	$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	-1.4	水性ガス変換反応

で示されるが、炭化水素としてブタンを例に成分反応を書き出すと表 6 のようなものがあげられる。ここに P は単分子反応, CS は原系分子と他分子との反応, PC は P の生成物の反応, CSQ は原系分子と PC による生成物との反応を示し, 各反応の熱力学的起り易さを参照して, 基礎となる仮りの反応機構の一つをつぎのように仮定する。

これらのうちオレフィンの水和, 水蒸気分解などは熱力学的には不利な反応であるから速度的に解決しなければならない。このほかオレフィンの重合とか安定なメタンの生成反応などは極力抑制しなければならない。このような要請の下で適当な触媒を選ぶのであるが, まず金属触媒では, 上の機構の中で重要な過程についてそれぞれつぎのような活性序列が考えられる。

分解, $\text{W} \sim \text{Mo} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Co}$

脱水素, 貴金属 $> \text{Ni} > \text{Co} > \text{W} \sim \text{Cr} > \text{Fe}$

水蒸気分解, 貴金属 $> \text{Ni} > \text{W} > \text{Fe} > \text{Ag}$

メタンリホーミング, $\text{Ru} > \text{W} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Os}$
 $\text{Pt} > \text{Fe} > \text{Mo} > \text{Pd} > \text{Ag}$

このような序列は同種あるいは関連反応における経験則から推定されるが, 脱水素は水素交換反応の活性から, 水蒸気分解はアルコールの脱水能から選ばれた。結局金属では全体を通じ貴金属 $> \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ などが適当となる。

金属酸化物としては多くの固体酸触媒が分解反応に適するが, 望ましくない重合反応をも促進するので, ここでは酸性が弱いものから選び, 活性序列はつぎのようである。

分解, $\text{UO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{WO}_3$

水蒸気分解, $\text{UO}_2/\text{U}_2\text{O}_7 > \text{MoO}_3/\text{Mo}_2\text{O}_7 > \text{WO}_3/\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

後の水蒸気分解では $\text{MO}_x + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MO}_{x+1} + \text{H}_2$ のように酸化還元により反応が促進されると考える。

この目的反応はかなり高温 (600~700°C) で行なわれるから触媒を安定させるために適当な担体が必要である。比較的酸性が弱く安定なものとして

が考えられる。

このようにして選ばれた MgO か Al_2O_3 を担体とする Ni あるいは Co など第Ⅷ属金属を主体とする触媒が実用的にも有効であることが実験的に確かめられた。

さてこのような触媒選定にあたって, 触媒の種類と活性序列はかなり重要な因子として配慮されることは当然のことであるが, これからの石油化学特にファインケミカルズの合成にあたっては有機合成化学的手法がより一層きめ細かく利用されるであろうから, その場合複雑な有機化合物の反応性に関する考慮が必要となってくるであろう。

その意味において最近目覚ましい発展をしている量子化学的手法は有機化合物の反応性を電子構造レベルで理解する上に大いに役立つであろう¹²⁾。しかしその場合でも概括的には従来の有機合成化学の経験が非常に有効であり, 特に新しい反応過程を考え出すような場合には小田氏により提案された分類法は便利である。

表 7¹³⁾はその一つであり酸性触媒によりカルボニウム

表 7 陽性, 陰性化合物分類表

カルボニウムイオン源 (+酸性触媒)	
1	1a カルボニル化合物 ($\text{R}^{\oplus}\text{C}=\text{O}$)
	1b メチロール化合物 + $\text{H}^{\oplus}(\text{R}-\text{CH}_2^{\oplus})$
2	エポキシ化合物 ($\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix}$)
3	3a $\text{R}-\text{COOH} + \text{PPA}(\text{R}-\text{C}=\text{O}^{\oplus})$
	3b $\text{R}-\text{COCl} + \text{AlCl}_3(\text{R}-\text{C}=\text{O}^{\oplus})$
	3c $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ (ニトリルユーム塩を含む)
	3d $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{SO}_2\text{R}'$ (混合無水物)
	3e $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}$, $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$
	3f $\text{COCl}_2, \text{CO}_2, \text{CS}_2$
	3g $\text{R}-\text{C}(\text{OR}')_3 + \text{BF}_3[\text{R}^{\oplus}\text{C}(\text{OR}')_2(\text{BF}_3^{\oplus}\text{OR}')]]$
4	ケテン ($\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$)
5	イソシアネート ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)
6	カルボジイミド ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$)
7	ハロゲン化アルキル ($\text{R}-\text{X}$)
8	β -ハロビニルカルボニル化合物 $\text{RCOCH}=\text{CHX}$, $\text{RSO}_2\text{CH}=\text{CHX}$, $\text{NC}-\text{CH}=\text{CHX}$ など
9	アルキルトシレート, メシレート
10	アルキル- $\text{N}(\text{SO}_3\text{Ar})_2$
11	α, β -不飽和カルボニル化合物

カルボニウムイオン源 (+酸性触媒)	
12	Vilsmeier カチオン
13	$[\text{ROCHCl}]\text{Cl}^{\oplus}$
14	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}][\text{BF}_4]^{\ominus}$
15	$>\text{C}=\text{C}< + \text{カチオン} (\text{H}^{\oplus} \text{ など})$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$
16	$\begin{array}{c} \text{R} \backslash \\ \text{R}' - \text{C} - \text{OH} + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R} \backslash \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}'' \end{array}$
17	$\begin{array}{c} \text{R} \backslash \\ \text{R}' - \text{C} - \text{H} \longrightarrow \text{R}' - \text{C} \cdot \xrightarrow{-e} \text{R}' - \text{C}^{\oplus} \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}'' \end{array}$ $>\text{C}=\text{C}< + \text{R} \cdot \longrightarrow >\text{C}-\text{C}< \xrightarrow{-e} >\text{C}-\text{C}^{\oplus}<$

ヘテロカチオン

1'	$(\text{NO}^{\oplus})$ 例 $(\text{NO}^{\oplus})(\text{BF}_4)$
2'	$(\text{NO}_2^{\oplus})$ 例 (混酸)
3'	ジアゾニウム塩
4'	$\text{R}-\text{N}^{\oplus}=\text{O}$
5'	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 \longrightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}^{\oplus}-\text{OCH}_3](\text{CH}_3\text{SO}_4)$
6'	$(\text{NH}_4)^{\oplus}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
7'	$\text{SO}_3 \left(\text{S}^{\oplus} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right)$
8'	$\text{HSO}_3^{\oplus}$ (クロルスルホン酸)
9'	$\text{R}-\text{SO}_2\text{Cl}$
10'	$\text{R}-\text{CH}=\text{SO}_2$ (スルフェン)
11'	$\text{R}-\text{S}^{\oplus}-\text{Cl}$ (スルフェニルクロライド)
12'	過酸化物 + Lewis 酸 $\longrightarrow \text{R}-\text{C}^{\oplus}=\text{O}$
13'	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF} \longrightarrow (\text{OH})^{\oplus} + \text{F}^{\ominus} + \text{H}_2\text{O}$
14'	陽性ハロゲン NBS, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OX}^{\oplus}$ など
15'	$\text{PX}_3, \text{PX}_5, \text{POX}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_3\text{PO}_4$

カルバニオン源 (+塩基性触媒)

A	活性メチル化合物(ニトロメタン, ピコリンなどを含む)
B	活性メチレン化合物 $\left(\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{COR} \\ \diagdown \text{COR}' \end{array} \right)$
C	Grignard 試薬 (RMgX)
D	アルキル有機金属化合物
E	ベンゼン, フェノール, アニリンなど
F	$>\text{C}=\text{C}<, -\text{C}\equiv\text{C}-, >\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$

カルバニオン源 (+塩基性触媒)	
G	$\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CHR}'^{\ominus}$
H	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}^{\oplus}=\text{O} \quad \text{CHR}'^{\ominus}$
I	$\text{R}_2\text{S}^{\oplus}-\text{CHR}'^{\ominus}, (\text{CH}_3)_2\text{S}^{\oplus}=\text{O} \quad \text{CH}_2^{\ominus}$
J	$\text{R}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CHR}'^{\ominus}$
K	$^{\ominus}\text{CH}_2\text{SOCH}_3, ^{\ominus}\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$
L	$^{\ominus}\text{CN}, ^{\ominus}\text{NCO}$
M	ビニルエーテル ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$)
N	ケテンアセタール $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$
O	エナミン $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}^{\oplus} \begin{array}{c} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$
P	$\left(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2\text{C}=\text{CH}_2,$
Q	イソニトリル $\text{R}-\text{N}^{\oplus}\equiv\text{C}^{\ominus}, \text{CO}$
R	アザエナミン $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}^{\oplus} \begin{array}{c} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$
S

ヘテロアニオン

A'	$\text{RO}^{\ominus}$ (アルコレート, フェノレート)
B'	$\text{RCOO}^{\ominus}, \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^{\ominus}$
C'	$\text{RS}^{\ominus}, \text{R}-\text{OO}^{\ominus}$
D'	$\text{RCONH}^{\ominus}, \text{RSO}_2\text{NH}^{\ominus}, \text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}-\text{R}'$
E'	$\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$
F'	$\text{R}_2\text{S}, \text{R}_2\text{O}, \text{R}_3\text{P}$
G'	$\text{OH}^{\ominus}, \text{SH}^{\ominus}$
H'	$\text{R}-\text{SO}_2^{\ominus}, \text{HSO}_3^{\ominus}$
I'	$\text{Na}^{\oplus}\text{N}_3^{\ominus}$
J'	$\text{R}_3\text{N}^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}-\text{R}',$

イオンを与える陽性炭素をもつ化合物 17 種, 陽性の N, O, S, ハロゲンを含む化合物 15 種 (1'→15') と一方, 塩基触媒によりカルバニオンを生成する陰性の炭素源をもつ化合物 19 種 (A→S), 陰性の N, O, S を含む 10 種 (A'→J') に有機化合物を大別し, 陽性, 陰性の両物質の組合せによって実に 928 種の基本極性反応が組立てら

れることを物語っており、この中にはまだ研究されていない反応がかなりあるといわれている。もちろん陽性、陰性にも強、中、弱の差があり、強陽性と強陰性の間の反応は当然きわめて起りやすいが、弱いもの同志では反応し難いのであって、このような場合は反応物の陽性あるいは陰性を高めるような触媒を工夫する必要があると指摘されている。このことは触媒選定にあたって非常に役立つ示唆に富んだ提案である。

触媒選定からさらに進んで実用触媒の開発を行なうにはより多くの因子を配慮しなければならないが、この問題については、ICI におけるアンモニア合成ならびにその水素製造プロセス開発にたずさわった研究者、技術者が共同執筆した“*Catalyst Handbook*”¹⁴⁾が参考になることを述べるだけにとどめておく。

III. これからの石油化学と触媒の役割

最初にも述べたように今日の石油化学工業は大規模化による生産過剰とそれにとまなう環境汚染の問題をかかえて、量的、質的両面からの転換が要求されているが、その質的転換の方策の一つとしてファインケミカルズへの指向があげられている。ここにいうファインケミカルズとはいうまでもなく、高度の技術によって裏付けされた付加価値の高い化学製品のことであって、医薬品、食品など生命科学に関連する製品が主体をなして行くと思われる。

たとえばパントテン酸カルシウムの原料であるβ-アラニンアンモニアとアクリロニトリルの反応あるいはアクリル酸メチルとの反応によって合成する方法が開発され、それらの企業化が計画されているが、これは飼料添加剤、医薬用などとして広い用途が期待されている¹⁵⁾。

また青酸の四量体であるジアミノマレオニトリル(ダム)はこれ自身抗菌剤や植物成長促進剤となるほか、これより調味料、医薬品、農薬、耐熱性ポリマーなどきわめて多種類の誘導製品がえられるのであるが、これの合成は従来非常に収率が悪く、高価であった。最近開発された青酸を非プロトン性極性溶媒中で60~70°Cの低温で四量化する方法によると70%程度の高収率がえられるといわれ注目に価する¹⁶⁾。

これらはほんの一、二例に過ぎないが、今後この種の新技术が続々と開発され、石油化学もその内容がかなり変化するであろう。

もちろんこのような新しい合成部門ばかりでなく、従来のペトロケミカルズに対してもさらに高度の加

工、改良が施こされ、一層すぐれた物性を備えた製品、たとえば衣料、紙、木材(建材)など天然物の構造物性を備え、しかも耐燃性とか感触においてよりすぐれた製品の合成も併せ研究、開発されるべきである。

さらに逼迫が予想される原料問題を解決するには、いわゆる原油の化学化、すなわち原油に含まれるすべてのものを有効に石油化学の原料に利用するよう工夫するばかりでなく、さらに回収廃製品の再生原料化さえも真げんに考慮されようとしている。

このような多くの問題解決に際して、触媒が一層重要な役割を果たすであろうことは明らかであるが、ここで将来の石油化学における触媒の問題を一般的に推論することはきわめて困難なことで、筆者などの良くすることではない。

そこでここにはこれからの石油化学における触媒を考える上で参考になると思われる研究例をOlivierらの総説¹⁷⁾にもとづいて紹介する。これはUnion Oil社の石油化学研究グループの貴金属イオン触媒によるオレフィンとCOの反応に関するもので、Smidtにより開発されたPdCl₂-CuCl₂を用いるエチレンからアセトアルデヒドの合成(いわゆるWacker法)に刺激されて始められ、この研究において、彼らはオレフィンと水酸基をもつ化合物との反応における第5周期Ⅷ族の貴金属Pd, Rh, Ruの錯体の触媒作用を比較検討しており、その概要を紹介するとつぎのとおりである。

1. Pd触媒で

なる反応が知られているが、H₂Oを醋酸(AcOH)溶媒に変えると

なる反応でアクリル酸が85%の選択率でえられる。

この反応の機構は

2. Rh 触媒 Pd 触媒ではオレフィンから主として酸、エステルなどが生成するが、Rh 触媒では

のようにアルデヒドが生成する。100°C, 500 psig で直鎖/ α -メチルの比が 2~3 の生成物が 95% 以上の収率でえられる。この反応には $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ より $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ の方が有効で、その反応機構はつぎのように考えられる。

この反応も可逆性があり、特に中間錯体(8)の逆反応が重要で、この可逆性が直鎖と分枝生成物の割合に影響する。Rh 触媒の関与する類似反応としてはつぎのようなものが知られている。

3. Ru 触媒 Rh 触媒がアルデヒドの生成とその反応に有効であるに対し、Ru 触媒はアルコール、アミンの生成と反応を促進する。 $\text{RuCl}_2 + \text{P}\phi_3 + \text{塩基}$ の触媒系で Guerbet 反応

が起ることが最近判った。150~200°Cで生成する水を共沸混合物として留出してやれば高収率でアルコールがえられる。この反応も可逆的に起り、たとえばステアリアルアルコールの加水分解によりエタノール 9 mol を生成する。

またこの触媒系を用いつぎの各反応も可逆的に起る。

これらの反応中触媒は還元雰囲気中にあり、一部 Ru 金属が析出している。なおこれらの反応はアルキル化反応と考えられ、つぎの諸反応もその考えを支持する。

さらに Ru 触媒は H 移行促進剤としてすぐれており、

なる反応が起る。最後の反応はテトラヒドロナフタレンの酸化で副生する α -テトラロールをすべて α -テトラロンに変えるのに役立つ。

4. 以上三種の触媒系による反応を比較するとつぎの表のように纏められる。

表 8 Ru, Rh, Pd 触媒の比較

	Ru	Rh	Pd
反応物あるいは生成物	アルコール アミン	アルデヒド イミン	酸 エステル
通常の配位数	6	5	4
反応条件	塩基性	中 性	酸 性
反応の可逆性	可 逆	可 逆	可 逆

このような規則的な変化がなぜ起るかについての明確な結論はえられてないが、それぞれの金属の電子数が一コづつ Ru→Pd へと増加することが関係していると考えられ、電子数が増すに伴ない、金属イオンに対する配位状態ならびに配位能に変化が生じ、それぞれつぎのような配位状態の中間錯体を経て反応に関与し、

電子の最も少ない Ru では C=O, C-O が O で配位し、Rh になるとアシル炭素の方が配位し、Pd ではさらに電子が増すため、より陽性のカルボニル炭素が配位するとして、表のような変化を説明することもできる。

以上が総説の概要であるが、これらの石油化学における触媒を考える上できわめて示唆に富んでいる。

このように近年は液相均一系で金属錯体を触媒とする反応が盛んに開発されているが、これら触媒の使用にあたって問題となるのは反応生成物からの触媒の分離回収である。不均一系における固体触媒の場合とは異なり、均一系ではこの分離回収が困難な場合が多いので工夫を要する。

たとえば Oxo 法における Co カルボニル触媒の回収操作は手間がかかるのであるが、Moffat¹⁸⁾ はつぎのような固体のポリ-2-ビニルピリジン重合体 (PVP) と HCo(CO)₄ との固体複合物生成平衡

を利用し、反応後水素圧を加えて HCo(CO)₄ を固体複合物として回収し、反応時は CO 加圧下で HCo(CO)₄ を均一反応系に戻し使用しうることを見出している。

また近年均一系、不均一系両系での触媒作用、活性の比較研究がかなり行なわれており、両系での活性がほぼ等しく、活性種も同種のものであるとの実験結果が二、三えられている¹⁹⁾。このように均一系における触媒の作用が不均一化した触媒でも同様に発揮されるとすれば、上述した分離回収面で不均一触媒の方が有利である。

さて触媒を不均一化することの今一つの利点としては、均一系においては触媒濃度をある程度以上に濃くすると触媒同志の相互作用が起って不活性化する場合があるが、不均一系触媒においては活性種を固体マトリックスに固定し、活性種間の相互作用による不活性化を防ぐことができ有利であることが Haag ら²⁰⁾ の実験結果で示されている。

要するに今後は均一系錯体触媒の選択性よく特定の反応を促進するという特長を生かした不均一化触媒の研究が盛んに行なわれるであろう。

(昭和 47 年 7 月 29 日受理)

文 献

- 1) たとえば功刀泰碩監修 “現代の石油化学” (1971) 横川書房参照; 多羅間 公雄, 「最近の触媒化学」講習会第 3 回テキスト p. 29 (1964)
- 2) 1) および多羅間公雄, ケミカルエージ, No. 4, 3 (1963)
- 3) 多羅間公雄, 石油学会誌 15 282 (1972)
- 4) 功刀泰碩監修 “現代の石油化学” p. 223 (1971) 横川書房
- 5) D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., G.C. Sinke, “The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds” (1969) John Wiley; F.D. Rossini, K.S. Pitzer, R.L. Arnett, R.M. Braun, G.C. Pimentel, “Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds” (1953) Carnegie Press; F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, “Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties” N.B.S. C. No. 500 (1952) U.S. Government Printing Office
- 6) たとえば触媒学会編 “元素別触媒便覧” (1965) 地人書館; 多羅間公雄編 “反応別実用触媒” p. 5 (1970) 化学工業社
- 7) G.R. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 3533 (1963)
- 8) M. Misono, Ei. Ochiai, Y. Saito, Y. Yoneda,

- J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** 2685 (1967)
- 9) D.P. Gradden "An Introduction to Coordination Chemistry" p. 66 (1961) Pergamon Press.
- 10) A.A. Balandin "Advances in Catalysis" **10** 96 (1958); **19** 1 (1969) Academic Press.
- 11) D.A. Dowden, C.R. Schnell, G.T. Walker, "Fourth International Congress on Catalysis" (1968) Preprint No. 62.
- 12) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治 "量子化学入門" 上, 下, (1963) 化学同人参照
- 13) 小田良平, 三洋化成ニュース, No. 215, 4 (1971)
- 14) ICI "Catalyst Handbook" (1970) Wolfe.
- 15) 化学工業 **23** 859 (1972)
- 16) 化学工業 **23** 1003 (1972)
- 17) D.M. Fenton, K.L. Olivier, *Chemitech* **1972** 220
- 18) A.J. Moffat, *J. Catalysis* **19** 322 (1970)
- 19) E.S. Gould, M. Rado, *J. Catalysis* **13** 238 (1969); 多羅間公雄, 化学工業 **19** 995 (1968); H. Heinemann, *Chemitech* **1971** 286 参照
- 20) W.O. Haag, D.D. Whitehurst "New Heterogeneous Catalysts for Carbonylation and Hydroformylation" Meeting of the Catalysis Society, Houston (1971)
-