

目 次

はじめに 斉藤 泰和 i

触媒設計への道 米田幸夫, 御園生 誠 1

1 媒触の開発と触媒設計 1	3.2 触媒調製法と新触媒 5
2 触媒設計の方法論 2	3.3 触媒設計と計算機 6
3 これからの触媒設計 4	文 献 7
3.1 物性測定 5	

<触媒の特性をいかにとらえるか>

1 触媒表面のキャラクタリゼーション 井上泰宣, 安盛岩雄 9

1 表面分析法 10	3 表面の電子状態と触媒作用 19
2 表面原子の配列構造と触媒作用 12	3.1 酸化物触媒 21
2.1 金属表面 12	4 表面強吸着種の役割 23
2.2 分散金属 15	5 今後の発展 25
2.3 合金触媒 18	文 献 25

<触媒反応をいかに制御するか>

2 固体触媒はどのようにしてつくられるか 荻野 義定 29

1 調製準備 29	非水溶液を使う沈殿 39
2 種々の調合法 30	2.3 溶媒蒸発 39
2.1 担 持 30	2.4 混 練 41
2.1.1 担体と被担持物質 30	3 焼 成 43
2.1.2 種々の担持法 30	4 活性化, 活性座制御 43
水溶液からの担持 30/非水溶液から	4.1 活性化 43
の担持 37/気相からの担持 38	4.2 活性座制御 45
2.2 沈 殿 38	5 安定化および保存 46
2.2.1 水溶液からの沈殿 38	文 献 46
1成分の沈殿 38/多成分の沈殿 39/	

3 金属触媒の活性および選択性はどうか …富永博夫, 藤元 薫……50	
1 金属触媒の活性および選択性の支配因子とその制御 ……………50	3 金属パラジウム触媒による酸化反応 ……57
1.1 金属微粒子の分散度による活性制御 ……51	3.1 担体の選定 ……………57
1.2 金属微粒子と担体の相互作用による活性制御 ……………52	3.2 添加物効果 ……………58
1.3 合金化による活性制御 ……………53	3.3 粒径制御および合金化の効果 ……………59
2 白金系触媒による炭化水素の改質反応 ……………55	4 一酸化炭素の水素化反応 ……………60
	4.1 メタン化反応 ……………60
	4.2 フィッシャー-トロプシュ反応 ……………61
	文 献 ……………62
4 酸化物触媒の活性および選択性はどうか	
…………… 清山哲郎, 山添 昇……64	
1 金属酸化物触媒の活性と選択性 ……64	4 欠陥の導入による改質 ……………72
2 酸化還元特性の制御による改質 ……67	5 活性表面の制御による改質 ……………73
3 酸塩基性の制御による改質 ……70	文 献 ……………76
5 表面の酸塩基性を制御するにはどうか	
…………… 田部浩三, 服部 英, 山口 力……78	
1 酸塩基触媒の設計例 ……………78	3.1.1 MgO と CaO ……………82
1.1 エチレンの水和反応 ……………78	3.1.2 Al ₂ O ₃ ……………83
1.2 α-ピネンの異性化 ……………79	3.1.3 ThO ₂ ……………84
2 固体酸塩基の基本的資料 ……………80	3.1.4 TiO ₂ ……………84
2.1 固体酸 ……………80	3.2 陰イオンの影響 ……………84
2.2 固体塩基 ……………81	3.3 アンモニア法と尿素法の差異 ……………86
3 表面酸塩基性を制御する方法 ……………82	3.4 前処理効果 ……………87
3.1 異なる金属塩より調製したときの金属酸化物の特性と触媒作用にみられる差異 ……………82	3.4.1 固体酸の例 ……………87
	3.4.2 固体塩基の例 ……………88
	文 献 ……………88
<ケーススタディー>新触媒はいかに開発されたか	
6 窒素を固定する新しい固体触媒 ……………尾崎 萃, 秋鹿研一, 卜部和夫……91	
1 鉄触媒における K ₂ O の役割 ……………91	3.2 酸化物を促進剤とするもの ……………95
1.1 速度論的見地から ……………91	4 活性点および活性種の研研 ……………96
1.2 K ₂ O の電子供与効果 ……………92	4.1 Ru-K による窒素吸収 ……………96
2 新触媒の設計 ……………93	4.2 Ru-Al ₂ O ₃ -K 上の吸着窒素の赤外吸収 ……97
3 ルテニウム系触媒の新しい展開 ……94	文 献 ……………98
3.1 アルカリ金属添加型のもの ……………94	

7 分子の形を選択する触媒—ゼオライト触媒

.....	八嶋建明, 難波征太郎, 小野嘉夫	100
1	ゼオライト触媒の分子形状選択性	100
1.1	ゼオライト触媒の誕生	100
1.2	ゼオライトの細孔構造	100
1.3	形状選択性	102
1.4	形状選択性を決定する因子	104
2	反応物規制の形状選択性	105
2.1	<i>n</i> -パラフィンの選択的分解	105
2.2	<i>n</i> -パラフィンおよびモノメチルパラ フィンの選択的分解	106
3	生成物規制の形状選択性	108
3.1	アルキルベンゼンの不均化	108
3.2	トルエンのアルキル化	110
4	ゼオライト触媒の可能性	112
	文献	114

8 酸塩基と酸化還元の仕事を生かす触媒—ヘテロポリ酸触媒

.....	泉 有亮, 大竹正之	116
1	ヘテロポリ酸の化学	116
1.1	HPA の構造	116
1.2	HPA の基本物性	118
1.3	HPA の合成	119
1.4	有機基質との種々の相互作用	119
2	酸塩基特性と触媒作用	120
2.1	液相均一反応	120
2.1.1	水溶液および混合溶媒中での反応	121
2.1.2	有機溶媒中での反応	123
2.1.3	均一反応における HPA アニオン の働き	125
2.2	不均一反応	126
2.2.1	気相固定層反応	126
2.2.2	不均一反応における HPA の酸触 媒特性	127
3	酸化還元特性と触媒作用	130
3.1	液相金属イオン酸化 (Wacker 型反 応)	131
3.2	不均一系気相酸化反応	132
3.3	酸化触媒作用の特徴	136
4	ヘテロポリ酸触媒の今後の展開	138
	文献	139

9 不斉水素化反応の触媒(1)—金属触媒..... 泉 美治, 田井 晰, 原田忠夫... 142

1	触媒調製条件の設定	144
1.1	修飾剤 (R-CR'X-R'') の構造	144
1.1.1	修飾剤の構造と区別の大きさ	144
1.1.2	修飾剤の構造と区別の方向	145
1.2	修飾条件 (pH, 温度)	146
1.3	触媒金属の種類	147
1.4	RNi の表面処理	149
1.5	第 2 修飾剤 (TA-NaBr-MRNi)	150
2	触媒設計における作業仮説	151
2.1	エナンチオ面区別と水素化過程	152
2.2	区別領域と非区別領域	154
2.3	酒石酸によるエナンチオ面区別につ いて	155
2.4	水素化機構に関する作業仮説	158
	文献	160

10 不斉水素化反応の触媒(2)―錯体触媒	尾島 巖, 小暮哲夫	162
1 立体選択性からみた錯体触媒による 不斉水素化反応の現状		162
2 不斉水素化用遷移金属錯体触媒		164
2.1 不斉ホスフィン配位子		165
2.2 不斉ホスフィン-ロジウム錯体触媒の 調製		166
3 効果的な不斉誘導を行うための必須 要件の解析		167
3.1 不斉水素化の触媒サイクル		167
3.2 触媒サイクルにおける不斉誘導段階		168
3.3 不斉ロジウム錯体上での不斉選択		169
3.4 不斉誘導に影響を与える反応の諸因 子		172
文 献		174
11 固定化した錯体触媒	今中利信, 金田清臣	176
1 固定化錯体の触媒作用		176
1.1 はじめに		176
1.2 固定化錯体触媒		176
1.3 固定化効果		176
1.4 安定化・再使用		179
1.5 活性の増大		180
1.6 選択性の向上		181
1.6.1 拡散・膨潤		181
1.6.2 活性中心金属の状態変化		182
2 ケーススタディー		183
2.1 ポリスチレン結合パラジウム錯体		183
2.2 ポリスチレン結合 Pd(II)錯体		183
2.2.1 水素化反応		183
2.2.2 低重合反応		185
2.3 ポリスチレン結合 Pd(0) 錯体		186
2.3.1 配位不飽和 Pd(0) 錯体の性質		186
2.3.2 炭素-炭素結合形成反応		186
2.4 錯体形成反応		187
文 献		187
12 ナイロン, ポリエステル繊維の粗原料をつくる触媒	佐藤真佐樹, 井上武久	190
1 研究開発の端緒		190
1.1 研究のスタート		191
1.2 目標設定への経過		192
2 研究展開における問題点		192
2.1 研究展開の方向設定		192
2.2 触媒の目標値の設定		192
2.3 触媒寿命の推定		193
2.4 触媒の工業的製造法と触媒試作		194
3 Hytoray 触媒		194
3.1 基本触媒系の確立		194
3.2 T-61 触媒の確立		195
3.3 Hytoray プロセスの概要		196
4 Tatoray 触媒		197
4.1 基本触媒系の確立		197
4.2 T-81 触媒の確立		197
4.3 Tatoray プロセスの概要		198
4.4 Tatoray 触媒の改良		198
5 Isolene 触媒		198
5.1 T-12 触媒の開発		199
5.1.1 触媒系の選定		200
5.1.2 工業触媒への展開		200
5.2 Isolene プロセスの概要		201
文 献		203

13 自動車排ガスをきれいにする触媒.....	大原 隆, 小野哲嗣...	204
1 自動車触媒の特徴		204
2 自動車触媒の関与する化学反応		205
3 自動車触媒の分類		206
3.1 触媒活性成分による分類		206
3.2 触媒機能による分類		207
3.2.1 酸化触媒		207
3.2.2 還元触媒		207
3.2.3 三元触媒		207
3.3 触媒形状による分類		208
3.3.1 ペレット触媒		208
3.3.2 モノリス触媒		209
4 自動車触媒の劣化		209
4.1 熱劣化		210
4.1.1 アルミナ担体の熱劣化		210
4.1.2 貴金属のシッターリング		210
4.1.3 固相反応による劣化		211
4.1.4 触媒物質の揮発, 昇華		211
4.2 被毒劣化		211
5 自動車触媒の設計		212
5.1 触媒形態の選択		212
5.2 触媒物性の最適化		212
5.2.1 高表面積化		212
5.2.2 細孔構造の最適化		213
5.2.3 高細孔容積, 低比重化		213
5.2.4 低摩耗度, 圧壊強度向上		213
5.2.5 モノリス担体の耐熱衝撃性, 軟 化点向上.....		213
5.3 触媒の耐熱性向上		213
5.3.1 アルミナ担体の耐熱性改良		213
5.3.2 耐熱性触媒活性物質の採用		213
5.3.3 触媒活性物質の分散性向上		214
5.3.4 固相反応の抑制		214
5.4 触媒活性物質の選択		214
5.5 触媒製造方法の選択		215
5.6 多重持持層構造の採用		215
5.7 触媒の積層比		217
文献		218
あしがきに代えて——探すから創るへ	山口 光男...	221