

専攻

学籍番号

氏名

※3行ルール（3行は書くこと！0～2行だと減点）適用。裏面も使ってよい。9：20まで。

1. 触媒について、知っていることを述べよ。

- 水素と酸素から水が生成する反応 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ を考えてみましょう。水素と酸素の混合ガスをガラス容器に入れ 200°Cに加熱しても何の反応も起こりません。しかし、混合ガスに少量の銅(Cu)を入れて加熱すると、水素と酸素は速やかに反応して水を生成します。反応後、加えた銅には何の変化も起こっていません。このとき Cu がはたしている役割を図（省略）に示します

<http://www.shokubai.org/general/kaisetsu/index.html>

- $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ のサイクルが1回転するたびに水が生成することになります。Cuは酸素と反応し消費され、生成したCuOは水素と反応しCuを再生します。
- サイクルを形成する2つの反応 $\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$, $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ はいずれも速く進行します。H₂O生成反応速度はCuあるいはCuOの存在で増大します。このような形式で進む反応を触媒反応と呼び、サイクルを形成し、消費・再生を繰り返す物質を触媒と呼びます。
- 自然界でも触媒反応が見られます。フロンが成層圏に到達し、紫外線により分解し塩素原子(Cl)を生ずると、これも紫外線によって酸素分子が分解して生じた酸素原子(O)とともに、次の二つの反応 $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$, $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$ が起こり、全体として $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$ の反応が進行し、オゾン層が破壊されます。Clはオゾン(O₃)と反応して消費され、生成したClOはOと反応しO₂を生成するとともにClが再生されます。Cl(およびClO)が触媒として作用しています。
- デンプンを分解するアミラーゼ、タンパク質を分解するペプシン、油脂を分解するリパーゼなど、我々の体内や他の生体内において化学反応を促進する酵素も触媒の働きをしています。
- 触媒は、固体、気体、液体のいずれの形態でもよく、作用中、自身は変化し続けませんが、消費・再生を繰り返し、反応の前後で正味の増減はありません。触媒によって作り出される新しい経路を通して進む反応の活性化エネルギーは小さく、反応速度が大きいのです。
- ある反応系に光を照射すると反応速度が著しく増大することがあります。また、多くの反応では熱を加えると反応速度が増大します。しかし、光、熱は物質ではないので触媒とは呼びません。ただし、光を照射すると性質が変化し、触媒作用を示すようになる二酸化チタン(TiO₂)などの物質は光触媒と呼ばれます。
- 触媒には、反応速度を増大させるほかに、特定の物質だけと反応したり、特定の物質だけを生成する働きがあります。例えば、エチレン(C₂H₄)を触媒を使わないで酸素と反応させるには高温が必要で、生成物は二酸化炭素と水ですが、銀を触媒として用いると、より低温で主にエチレンオキシド(C₂H₄O)が生成します。また、エタノール(C₂H₅OH)を、濃硫酸とともに加熱すると、硫酸が触媒として働き、エチレンと水が生成します。
- しかし、熱したCuにエタノールを触れさせると、エチレンは生成せずに、アセトアルデヒド(CH₃CHO)と水素が生成します。また、酵素は、反応物(基質)の特定の立体構造を認識して反応を促進する触媒です。特定の物質だけと反応したり、特定の

物質だけを生成する性質を選択性といい、選択性は触媒の種類によって異なります。適切な触媒を選ぶことによって、目的とする化合物を選択的に生成することができます。

- 反応速度を増加させ、望みの化合物を選択的に生成する特質を持っている触媒は、化学工業で広く用いられています。窒素と水素からアンモニアを生成する鉄触媒の発見によって、アンモニアが工業的に生産され、窒素肥料が大量に生産され、その結果農作物の生産量が飛躍的に増大し、世界の人口の急激な増加に伴う食糧問題の解決に多大な貢献をしました。
- Ziegler と Natta によるエチレン、プロピレンの立体規則的重合触媒の発明は、プラスチック工業を興し、以後の材料関連工業に大変化をもたらしました。原油から有機化学工業の原料となるナフサやガソリン、灯油などの液体燃料を製造したり、ナフサから各種の化学品や中間原料を生成するプロセスはもちろん、医薬、農薬を合成するプロセスに至るまで、ほとんど全ての化学プロセスにおいて、それぞれの反応に適した触媒が用いられています。
- 触媒は、化学品製造のためのみならず、環境負荷物質の低減のためにも広く用いられています。燃焼しても硫黄酸化物(SO_x)を発生しない液体燃料をつくるため、石油中の硫黄成分を除去するのに硫化モリブデン(MoS)触媒が用いられています。
- 自動車の排ガスに含まれている窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、未燃焼燃料を白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などの貴金属触媒を用いて窒素(N₂)、二酸化炭素(CO₂)や水(H₂O)に転換したり、工場や発電所の排煙中の窒素酸化物(NO_x)をバナジウム(V)、タングステン(W)、チタン(Ti)からなる複合酸化物触媒を用いて除去しています。
- また、日用品においても、空気清浄機や建物の外壁などに光触媒作用をする二酸化チタン(TiO₂)が、防汚、消臭、殺菌のために用いられています。魚焼き器や石油ストーブから発生する臭いを消すためにも触媒が使われています。このように、触媒は、化学工業だけではなく、化学反応が起こる場面では常に利用される可能性があります。
- さて、Cu はなぜ水素と酸素から水の生成に触媒作用を示すのでしょうか、また、鉄(Fe)はなぜアンモニア合成の触媒になるのでしょうか。前者の場合には Cu は酸素分子(O₂)を解離して酸素原子(O)を生成し、水素分子(H₂)も解離して水素原子(H)を生成する能力があるからです。原子状の酸素、水素は分子状の酸素、水素に比べ反応性が高いのです。
- 生成した O は Cu と結合し CuO を形成し、CuO は H と反応して水を生成します。もし CuO があまり安定すぎるならば H と反応することができず触媒のサイクルを形成できません。したがって、Cu でなくとも、水素分子と酸素分子を解離し、酸化物が安定すぎない金属も水生成の触媒となることができます。Cu 以外でも、ほとんどの遷移金属は水生成の触媒として作用します。マグネシウム(Mg)など典型元素の金属の多くは、水素や酸素を解離できますが、(酸化マグネシウム) MgO などの酸化物が安定すぎるので水素原子とも反応できず、触媒作用は示しません。
- アンモニア合成の鉄(Fe)の触媒作用も、水素分子はもちろん、非常に強い結合を持つ窒素分子(N₂)を解離して窒素原子(N)を生成することができる Fe の化学的性質に因っています。Ziegler-Natta 触媒は、オレフィンを活性化し重合する高い能力に加え、オレフィンの姿勢を制御できる性質があるために立体規則的な高分子の生成が可能になります。原油中の分子量の大きな炭化水素を分子量の小さい炭化水素に転換するために用いられるゼオライト触媒では、表面に存在するプロトン(H⁺)が炭化水素の C-C 結合を切断することに作用します。
- 酸化チタン(TiO₂)の防汚、消臭、殺菌作用は、TiO₂が光を吸収することによって

励起電子と正孔が生じ、これらがそれぞれ空気中の酸素を還元、さまざまな化学物質を酸化する働きをもつからです。

- このように、反応の種類によって、それに適した触媒の性質も異なり、触媒の作用機構も多様です。
- それでは、触媒の研究とはどのようなことをするのでしょうか。まず、触媒作用の解明、たとえば、どのように反応分子が活性化するのか、どのような経路を通過して反応が進むのか、反応の中間体は何か、触媒のどのような性質が触媒作用を起こすのかを明らかにする研究があります。
- また、触媒の設計と調製、すなわち、目的とする反応を促進する触媒が具備すべき物理的・化学的性質を基にして、活性や選択性の高い触媒を探索することや、新しい触媒機能を持つ物質の創製を目的とする研究もあります。

2. ガソリン車の排ガスに含まれる環境汚染物質を3種あげ、それを除去する触媒（自動車触媒）について構造や触媒金属等について述べよ。

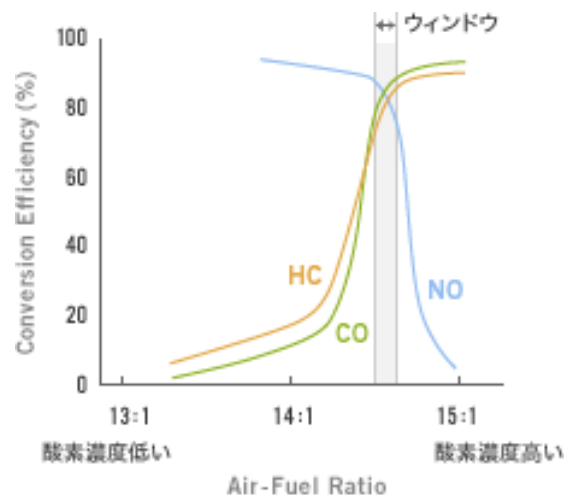
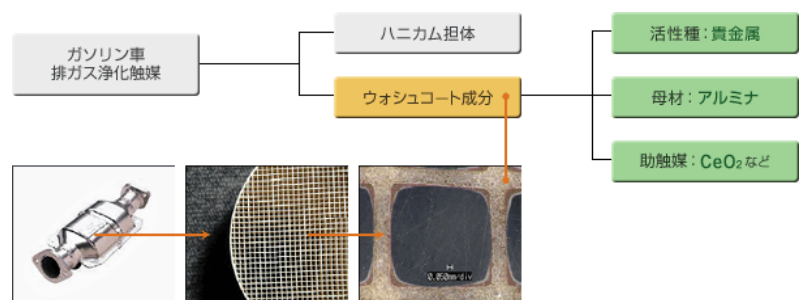
自動車触媒

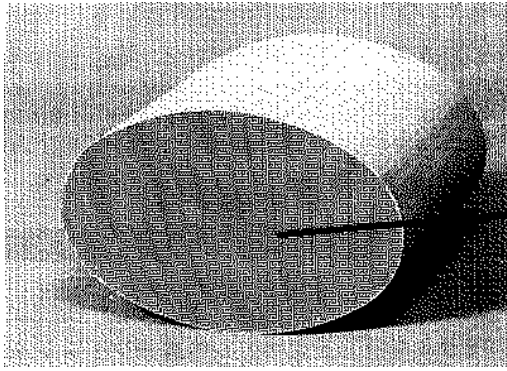
排ガス規制は、当初大型の固定発生源である諸工場から始まったが、それらの排ガス処理が進むにつれて、自動車などの移動発生源からの環境汚染が重要視されるようになった。もちろん、自動車台数の増加という、排ガス量の増大という背景もあって、自動車排ガスの規制は年々強化される方向。

自動車にはガソリンを燃料とするガソリンエンジンと軽油を燃料とするディーゼルエンジンがあり、一般に、ガソリン車は乗用小型車に、ディーゼル車はバス・トラックなどの大型車に使われる（注：ヨーロッパでは、乗用ディーゼル車も多い）。両者の排ガス特性は、燃料と燃焼方式の違いを反映して、大いに異なる。

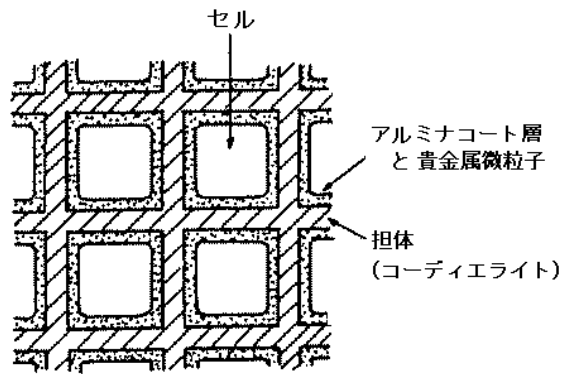
ガソリン車の排ガスに含まれる環境汚染物質は主に、NO_x、炭化水素(HC)、CO。1970年代後半、これらを同時に除去する三元触媒が開発された。これは、一体型成形(モノリス)されたハニカム状コージライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)担体に多孔質アルミナを塗布し、これに白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などの貴金属を含浸担持したもの。

三元触媒の働きは、性質の異なる反応を同一触媒上で実現した点で画期的ブレークスルーでした。NO_xの還元には、当然還元領域(酸素の少ない領域)が好都合だが、酸化反応であるHC、COの燃焼にとっては、不都合で除去率が低くなる。HC、COの酸化にとって好都合の酸素の多い領域では、NO_xの除去がうまくできない。理論空燃比14.6の前後(僅かに開いた窓：ウインドウと呼ばれる)では、NO_x、HC、COすべてが、約90%の除去率で浄化される。





コーディエライトハニカム担体

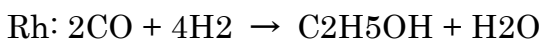
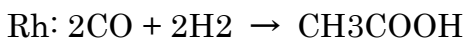
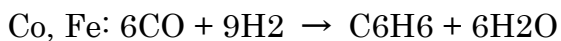
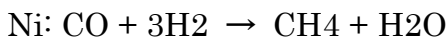
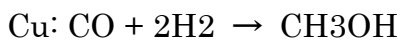


3. 触媒の活性、選択性、寿命について、その違いを述べよ。

工業触媒を開発するときは、次の4項目を重視する。すなわち、活性、選択性、寿命、作業性である。

活性とは、活性点1つあたりの turnover frequency (1サイトあたりの表面反応速度) で示される。触媒材料全体としての活性を考える場合は、比表面積も重要である。

選択性は、触媒を変えたときに、得られる生成物が変わることで分かる。その触媒が持つ、選択性と言う。特定の反応速度だけを変化させることで現れる特性だが、たとえば、COの水素化反応については、下記のように代表される触媒金属が知られている。



なお、反応条件にも左右される

触媒寿命はそのまま、触媒が失活するまでの時間で、自動車触媒はほぼ自動車が使われる期間、触媒活性を維持する。

4. 固体触媒による触媒反応における構造鈍感、構造敏感の違いを述べよ。

構造鈍感とは、表面積が大きくなる効果のみ現れるものであるが、構造敏感は、触媒活性は

粒径に依存し、(1) 粒径が小さいほど大きい、(2) 粒径が大きいほど大きい、(3) ある粒径で最大となる、に分かれる。

5. 物理吸着と化学吸着の違いを述べよ。

物理吸着は、非常に弱い吸着で、必ず自然界にあるが、化学吸着は、強い吸着で、化学結合を伴う。それを比較したのが下記の表である。

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学結合	ファン・デル・ワールス力
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	10～100 kcal/mol	数kcal/mol
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着速度	遅い	速い
吸着・脱離	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着の型	ラングミュア型	BET型