

触媒化学 松方・関根先生分

(菊池先生はない?→ノートには5, 10章以外範囲と書いてある。)

授業ノートから

松方先生(教科書3章(3. 2以外)、6. 4、8章を読めば大体OK!)

I 科学者としての目。研究する姿勢→とりあえず省略

II 触媒の働きについて

- ①触媒が活性化エネルギーを下げるメカニズム
- ②吸着の種類→化学吸着と物理吸着 赤外吸収スペクトルについてなど(第8章)
- ③吸着等温式→Langmuir型(化学吸着)と多分子層吸着(表面積の測定) (第8章)

III 石油化学工業による炭素資源と触媒

1. 石油から得られる成分と利用法(教科書3. 1)
2. 接触分解(教科書3. 3)
3. 接触改質(教科書3. 4)
4. 炭化水素の水蒸気改質(教科書3. 5)
5. その他炭素資源の利用法(教科書3. 7)
6. 自動車の排気ガス処理(教科書6. 4)

IV 窒素化合物の合成

1. 硝酸の合成(教科書3. 6)

関根先生

I 資源の枯渇と触媒

- ①資源の枯渇問題と対策→遺産型資源から月給型資源へ
- ②さまざまな環境問題対策

II 触媒の作り方と評価法

- ①触媒の種類→担持、多孔体、酸化物、均一系、不均一系
- ②触媒の製法1 触媒となる金属の選び方
- ③触媒の製法2 金属をのせる担体の選び方
- ④触媒の製法3 触媒の作り方
- ⑤触媒の評価方法 (教科書第9章)

※関根先生が今年の問題を言っていた。

「エネルギーの将来について述べよ」「触媒を作って評価するにはどうすべきか」

※松方先生過去問題

過去問をみると松方先生担当分として"イオン交換法による球状アルミナ成型物へのPdの担持によるPd触媒の作製、およびその断面の分析法:EPMA"などがよく出ていたが、今年はやっている範囲が違う?(触媒の作製は関根先生が別の話をしていたし)授業でやったことの問題を拾ってくると以下のようなことを聞かれていた。ついでに過去問に書いてくれていた答えも書いておきます。

・自動車ガソリン用3元触媒

- ①3つとはなに?→Pt - Pd - Rh
- ②その性能は?→自動車の排ガスに含まれるNO_x(→Rh)、CO(→Pt,Pd)、HC(→Pt,Pd)を同時に除去できる。
- ③どういう条件にすればいいか?
→空気と燃料の空燃比を最適(14.7くらい)に保つ。

※授業ノートを参考にしています。教科書は別のことが書いてあるかもしれないので、別途チェックしてください！

触媒反応

⇒金属表面に吸着することによって普段とは異なる化学反応をする。これにより、より活性化エネルギーの低い反応経路をとるようになる。このときの吸着状態によって活性化エネルギーは変わってくる。

この吸着には物理吸着と化学吸着がある。まず、かなり低温の状態では吸着量はおおくなる。このときは分子間力の影響が大きくなり、物理吸着によって金属表面と結合。それに対して化学吸着はより高温でもっと化学的に吸着分子の電子雲が固体表面と一体化することによって吸着。だからより強い結合である。

さて、Langmuir 型の吸着は化学吸着だけが一層的に金属の表面に吸着している。この考え方で計算していくと Langmuir、吸着等温式がえられる。それは以下のようにする。金属表面で化学吸着できる場所というのは金属分子があるところだけであり、限られている。そのうち、すでに吸着してしまっている割合を θ とおくことが多い。そして、吸着の反応速度定数を k_{ad} 、脱離の反応速度定数を k_{de} とおく。そうした場合に以下のようなかんけいになり立つものである。ただし、 ad は adsorption(sorption=吸収)のことで、 de はである。

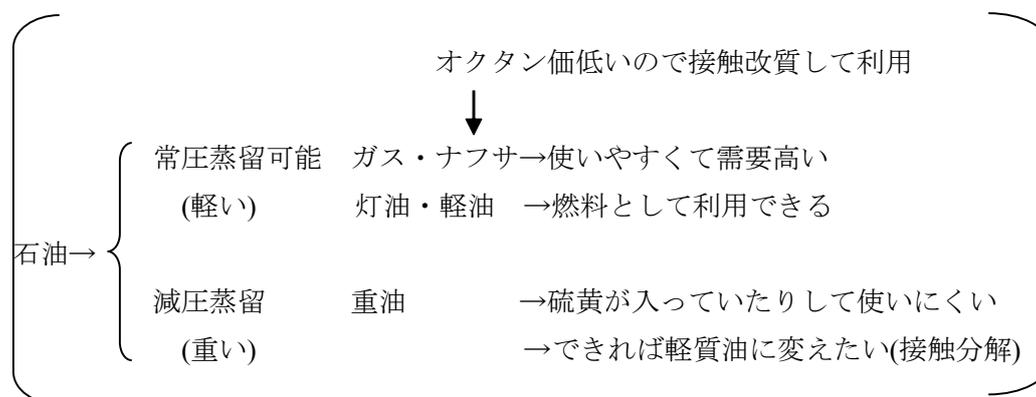
$v_{ad} =$

Ⅲ. 石油化学と自動車ガソリンへの石油の利用

ここでは石油化学工業によって得られる炭素資源と、その自動車への応用(→接触改質、排気ガス除去)という点について書いた。授業では排気ガス除去については最後にやったのでⅣと話が前後してしまうし、排気ガスには NO_x も考えているので必ずしも炭素というくくりではなくなってしまうけれど、Ⅲ. 4 とⅣ以外は自動車を中心に授業で取り扱っていたのでここでまとめて書いてしまう。

教科書の 3. 1、3. 3～5、3. 7、6. 4 を読めばほとんど載っている！

Ⅲ. 1 石油から取れる成分と利用法(教科書 3. 1 参照)



①取れる成分について

- 石油から取れる成分には軽いもの(軽い順にガス、ナフサ、灯油、軽油)から重いものまでである。これらを分けるのには、石油の蒸気圧差を利用して蒸留をすればよい。常圧蒸留をして、それによって分離できなかった残油は減圧蒸留して利用する。
- 自動車などのガソリンとして使いやすいのは軽いものである。また、加工しやすいのも硫黄などがはいっていない軽質成分であるから、軽質のものが必要が高い。実際に、石油化学製品のほとんどがナフサ(C5~C8 くらい)から作られ、それ以外の石油の残り 8 割は燃料として使われる。
- ちなみにもっとも軽いガス成分は冷却・圧縮→液化して LPG(Liquified Petroleum Gas : 液化石油ガス liquid→liquefied という感じだと思うが、liquefied はここでしか使わない? petroleum が石油。LNG というのは液化天然(Natural)ガス)に変えて燃料として利用という方法が今までとられていた。しかし、最近では LPG に変えるのに費用がかかるということで、ガスは LPG にはせず化学工場内の燃料としてそのまま使うようになってきた。

②接触分解

- そのため、重い成分は分解して軽い成分(石油化学製品にできるナフサや燃料として使いやすい軽質油がいい)にする必要がある。
- 分解(クラッキング)する方法としては熱分解・(固体酸触媒を使った)接触分解が考えられる。いまでは熱分解から完全に接触分解に切り替わっている。

③接触改質

- また、自動車の燃料(ガソリン)として利用するにはアンチノッキング性を出すためにオクタン価が低いほうがよい。→接触改質してオクタン価あげる。

III. 2 接触分解について(教科書 3. 3 参照)

接触分解のメカニズム

- { ①固体酸触媒上のルイス酸点(H が抜けられる箇所)でカルベニウムイオン生成
②カルベニウムイオンの β 位が切れやすく β 開裂
③水素移行? ←何やっている

よくわからないが、カルベニウムイオンを触媒などの助けでつくることによって β 開裂させて、大きな分子を分解している?

III. 3 接触改質について(教科書 3. 4 参照)

i. 接触改質する必要性

石油の成分をガソリンなどの燃料に利用するにはアンチノッキング性を出さなければいけない。アンチノッキング性とオクタン価について述べる。ついでに授業で言っていたセタン価について書く。

オクタン価

車のエンジンはガソリンと空気を圧縮してから意図的に火花点火をしてエネルギーを取り出す。というか、授業で言っていたのはピストンのように圧縮したときの反発力を考えるものである。この際に、点火する前に自然着火してしまうとあまり高い圧縮率でないときに着火することになり、エネルギー効率が低下する。これを避けるためにはなるべく自然着火しにくいオクタン価の高いものを使う必要がある。

オクタン価が高いものというのは直鎖ではなく枝分かれている、または芳香族系のものである。ガソリンでハイオクというものがあるが、これは high オクタン価のことで、より効率のいいガソリンであるといえる。ただ、日本車はハイオク仕様には作られていないので、ハイオクを入れたとしてもあまり意味はない。

ただ、ハイオクを作るときにはハイオク留分を普通のガソリンに加えなければいけないので、そのために工場での CO₂ 発生量が増えて、一概にハイオクガソリンがいいとも言い切れないところがある。

オクタン価は C₈ ノルマルオクタンを基準(0)、2, 2, 4tri-methylpentane を 100 としている。

セタン価

ディーゼルエンジンは、逆に自然着火することによってまわしている。この場合は自然着火しやすい方が良質であるといえる。

ディーゼルの燃費がいいというのは燃焼エネルギーを利用してエネルギーを取り出しているのだが、単純にガソリンエンジンはノルマルオクタン C8 を基準にしているのに対して、セタン価はセタン C18 を基準にしているため、炭素数が多くてエネルギーを多く取り出せるということである。

しかし、ディーゼルエンジンは煤、NO_x 発生量などが非常に多くて、煤はパーティキュレートフィルターによりある程度取り除けるが、NO_x は無理・・・

NO_x や煤を悪いとみるか、CO₂ 発生をとにかく減らしたいかで、日本とヨーロッパでは推奨されているエンジンが違っている。

さて、このような高オクタン価のガソリンを作るためにはなるべく脱水素による芳香族化や骨格異性化が必要になってくるだろう。

ii. 接触改質の方法

教科書にくわしい・・・

ひとつ加えておくと、触媒の劣化という話を先生がしていた。

- ・炭素析出

- ・シンタニック？→触媒が凝集してひとつの球となってしまっ、表面積が減ってしまう現象

→Pt でも塩化物を入れることにより超微粒子状態に戻すことができる。

III. 4 炭化水素の水蒸気改質(教科書 3. 5 参照)

- ・水素を得るための反応

- ・炭化水素 + 水蒸気 → 一酸化炭素 + 水素

- ・この反応は非常に大きい吸熱反応。吸熱するという事はエネルギーの貯蔵庫でもあるといえる。

→逆に部分酸化反応を起こさせれば大きな発熱を得ることができる。

→上の反応自体は吸熱反応であるが、部分酸化反応による発熱反応を組み合わせることによって周囲の熱源を与えなくてもこの反応を起こすことができる。

- ・図 3-12 について

600 度くらいで反応させる水蒸気改質反応だが、メタンの場合は 600 度では自由エネルギー変化が正の値をとる→ということは自発的には起こらない反応

→700 度くらいに挙げないとだめ

- ・図 3.13 について

低温ではメタンだけでなくベンゼンなどの水蒸気改質もまた自由エネルギー変化が正になる。→部分酸化反応のほうがおこるようになる。

- ・水蒸気改質においては以下のような触媒が使われる。

Ni→活性が高い。Rhなどと比べると劣るが、Rhと比べて安価なので使いやすい。しかし、活性が高すぎてC-C結合をきる量が多いので、CがNi表面にくっついて炭素析出しやすい。

→MgO, CaOなどの添加剤を加えて(3・17)式の反応により一酸化炭素と水蒸気を二酸化炭素と水素に変換する。(シフト反応)

Pd, Pt, Re→活性がそこまで高くない。しかし、炭化水素の吸着量はnが大きくなるほど多くなり、C₆H₆などでは吸着しやすくて触媒にくっついてしまいがちになる。

→Niではなく、他の触媒をつかうことになるので、そういったときに役立つ。

Co →活性がかなり低い。しかし、CH₃OHだとNiよりも活性が高い。フィッシャートロプシュ法で用いられる。

III. 5 その他炭素資源の利用法(教科書3. 7参照)

図3-20 →自由エネルギーがいろいろなところを錯綜している。

→選択的に何かの反応をおこして合成することが必要になってくる

→触媒反応の利用

①Fischer Toropsch 法

III. 6 自動車の排気ガス除去に使われる触媒について(教科書6. 4参照)

工場排ガス、自動車排ガスなどをクリーンにする方法として、環境浄化触媒が用いられる。特に、環境汚染物質を直接処理する触媒を直接環境触媒、汚染物質が生じる前にまたは低エネルギー反応を起こすための環境触媒が間接環境触媒である。

授業ではアンモニア脱硝についてと自動車排ガス触媒について説明していたので、それについて述べて行きたい。

i. アンモニア脱硝

(6. 2)式→酸素を使ってNOが酸化させているのに、同時にアンモニアの還元も起きている。

→触媒を使う必要がある。

→TiO₂の上にV₂O₅が乗っているような触媒を用いる。

ii. 自動車排ガス触媒→ガソリンエンジン用三元触媒

NO の還元と CO、炭化水素の酸化を同時に行う

→CO,炭化水素の酸化の細に副生物として出てくる CO を NO の還元を用いる。

→これらの反応を同時行うことができる触媒が必要。

IV. 窒素化合物の合成(教科書 3. 6 参照)

IV. 1 窒素化合物の合成(教科書 3. 6)

関根先生分

II 触媒の作り方と評価法

II. 1 触媒の種類→担持、多孔体、酸化物、均一系、不均一系

均一系に対して、あとで触媒を除去するのが楽な不均一系が環境触媒としてはいい。

II. 2 触媒の製法 1 触媒となる金属の選び方

以下の理由から、下の金属はあまり触媒としては用いられない。

- ・非金属元素 →役に立たない？
- ・ 1, 2 族の塩基性酸化物→水と激しく反応してしまう(酸化体、H,Li,Be は OK)
- ・ Os, As, Cd→毒性大きい
- ・ Ag→形、色が変わりやすい→触媒としても微妙な活性→貴金属としても中途半端
- ・ Rh,Pd,Ir, Pt, Au は高く使えない

したがって、上以外の 8~11 族金属がよく触媒として用いられる。

→Fe,Co,Ni,Cu,Ru

Fe, Co,Ni →三兄弟 : C-C を切ったりつないだりするのに長けている。

Fe,Co,Ru →反応物質からみるとほとんど同じ活性点であるといえる。だから、Fe は安くて活性が若干ひくいし、Ru は活性が高いが値段も高いから、通常は Co を用いる。FT 法などに使われる。

II. 3 触媒の製法 2 金属をのせる担体の選び方

金属を乗せる担体には以下のようなものがある。

塩基性酸化物

高表面積酸化物

→高表面積であるほうが反応性が大きい

炭素

→色々な形状にすることができる。(カーボンなのチューブなど)

規則性多孔体(ゼオライト、メソポーラス)

→金属がつくとき、メソポーラスなどは閉鎖的なのでどこまでも反応し続けるのを食い止めることができる。

銅→C-O 結合の活性化に使われる。

W,Cr,Mn,Mo,Nb は酸化反応に使える！

それで、ストラテジーとして担体には

①非平衡の電場？→関根先生の研究②ケイ素、アルミなどどこにでもあるもの③炭素④規則性多孔体
が選ばれる。

II. 4 触媒の製法 3 触媒の作り方

①金属塩の溶液に担体をひたす

②脱気 →高表面積の担体には孔があいていて、そこには空気が入っていてなかなか溶液が入っていかない。それを防ぐためにだっき。脱気にはパスカルの原理を利用。これは圧力を液体の面に加えると、その圧力はほとんど液体のどこの場所でも均一に伝わるといふもの。

③乾燥 →孔に入った溶液の水分をとばすと金属塩が担体にくっつく
(錯イオンはどっかにいってしまう)

④焼成 →酸化物が分解される

⑤還元 →酸化体のままではだめ？

→触媒として反応に利用

II. 5 触媒の評価方法 (第9章)

触媒の性能を評価するときのパラメータとして以下の4つを紹介していた。

①比表面積

活性を示す面積。これが大きいほど反応する場が多くなり、反応性が高くなるということがいえるだろう。これはN₂の物理吸着を利用してBET式から求める

ことができる。松方先生のときにやった。

②分散度

一つの粒子として凝集している触媒よりも、いくつかの粒子としてあったほうが体積に対する表面積の割合は増加する。このほうが触媒活性は高くなる。この分散度を調べる方法としては i. XRD→CO,H₂ の化学吸着を利用 ii. 電子顕微鏡 といったことを挙げていた。詳しくは教科書。

③結晶性

無機化合物の構造解析

④酸の強さ →昇温脱離法

高温にしていくにつれて、吸着よりも拡散のほうが大きくなっていく。このとき、吸着の強さは酸の強さ(=求電子作用の大きさ)に依存する。したがって、NH₃ の吸着にかんして、昇温脱離していくとその触媒の酸の強さがわかる。

教科書には昇温脱離法は表面での吸着状態をしらべる方法として紹介されていた。(CO と H₂ が反応して HCO になっているなど)また、結晶面によって吸着がどのようにかわってくるのかがわかる。これは 227 ページのほうだが、試験で書きたいのは 208 ページである。