

目 次

序 iii
編集委員一覧 v
執筆者一覧 vii

I 基礎編

1	触媒概論	3
1.1	触媒とは.....	3
1.2	触媒の利用分野.....	5
1.3	触媒の分類.....	5
1.4	触媒の機能.....	6
1.4.1	触媒活性.....	6
1.4.2	選択性.....	7
A.	基質選択性.....	8
B.	生成物選択性.....	8
C.	逐次反応抑制.....	8
1.4.3	寿命.....	8
A.	触媒毒の蓄積.....	9
B.	触媒活性点の被覆.....	9
C.	触媒活性成分の変質や散逸.....	9
D.	融解・肥大化.....	9
1.5	触媒概念・触媒技術の歴史.....	9
2	触媒反応速度概論	11
2.1	固体触媒流通実験の実際.....	11
2.1.1	反応装置の概要.....	11
A.	反応物供給部.....	11
B.	触媒層を含む反応器.....	12
C.	生成物サンプリング・分析部.....	12
2.1.2	実験・解析の際の留意点.....	12
A.	微分反応器と積分反応器.....	12
B.	境界拡散と粒子内拡散.....	13
2.2	触媒反応速度式とその決定法.....	13
2.2.1	素反応.....	14
2.2.2	並発反応.....	14
2.2.3	逐次反応.....	15
2.3	定常状態近似, 律速段階.....	16
2.3.1	定常状態近似.....	16
2.3.2	律速段階.....	16
2.4	反応速度の温度依存性.....	17
2.5	ターンオーバー数, ターンオーバー頻度.....	19
2.5.1	ターンオーバー数.....	19
2.5.2	ターンオーバー頻度.....	20
2.6	同位体効果.....	21
2.7	自由エネルギー直線関係.....	22
2.7.1	触媒 LFER.....	22
A.	構造鈍感パラメーター.....	22
B.	構造敏感パラメーター.....	23
2.7.2	反応基質 LFER.....	23
2.8	絶対反応速度論(遷移状態理論).....	24

3	均一系触媒反応の速度と反応機構	27
3.1	酸塩基反応の速度と反応機構	27
3.1.1	ハメットの酸度関数 H_b , H_- の 定義	27
3.1.2	ブレンステッド則	29
3.1.3	ハメット則, タフト則など	30
3.1.4	典型的酸塩基触媒反応と 反応速度式	32
3.2	錯体反応の速度と反応機構	33
3.2.1	配位	33
3.2.2	配位子置換反応	36
3.2.3	酸化的付加と還元的脱離	40
3.2.4	付加環化	40
3.2.5	配位子の反応	41
3.2.6	自動酸化	42
3.2.7	典型的反応と速度式	43
	A. エチレンの酸化によるアセトアルデ ヒド合成(ワッカー法)	43
	B. アルケンのヒドロホルミル化による アルデヒド合成(オキシノ反応)	44
	C. アルケンの水素化	45
	D. メタノールからの酢酸合成 (モンサント法)	46
4	酵素反応の速度と反応機構	47
4.1	酵素反応概論	47
4.1.1	酵素反応とは	47
4.1.2	酵素の分類	48
4.2	酵素反応の種類	48
4.3	酵素反応の速度式	50
4.3.1	ミカエリス-メンテン式	50
4.3.2	K_m , V_{max} の決定	51
5	固体触媒反応	53
5.1	吸着	53
5.1.1	吸着とその類似現象	53
5.1.2	吸着平衡と吸着等温線	54
5.1.3	表面積 細孔分布	56
	A. 表面積 56	
	B. ラングミュア吸着 57	
	C. BET式 57	
	D. t -プロット法 58	
	E. α_s -プロット 59	
	F. 細孔分布 59	
5.1.4	吸着熱	59
	A. 微分吸着熱と積分吸着熱 60	
	B. クラウジウス-クラペイロン式 60	
5.1.5	吸着と触媒反応	60
5.1.6	選択吸着	60
5.2	速度と機構	61
5.2.1	固体触媒反応の律速段階	61
	A. 表面反応律速 62	
	B. 吸着律速 63	
	C. 脱離律速 63	
	D. 拡散律速 63	
5.2.2	ラングミュア-ヒンシェルウッド機構とイーレイ-リディール 機構	64
5.2.3	Mars-van Krevelen 機構	65
5.2.4	カルベニウムイオン機構	67
5.2.5	実際の反応における速度式と 反応機構	68
	A. アンモニア合成 68	
	B. 一酸化炭素の水素化反応 69	
5.2.6	反応機構の決定法	71
	A. 素過程の速度論的解析 71	
	B. 反応中の吸着量測定・反応中間体の 同定 72	
	C. 過渡応答法および同位体追跡法 72	
	D. 活性点構造と活性・選択性支配因子 の解明 72	
5.3	触媒活性の決定因子	73

5.3.1 金属微粒子	73	A. 立体選択性, ジアステレオ選択性, エナンチオ選択性	85
A. 活性の金属粒径依存性	73	B. 位置選択性と官能基 (化学) 選択性	86
B. 担体効果および添加効果	75	5.4.4 分子形状選択性	87
5.3.2 酸化物	78	5.5 触媒寿命と活性劣化	89
5.3.3 金属イオン	79	5.5.1 触媒寿命の評価	89
5.3.4 酸・塩基	80	5.5.2 活性劣化の原因と対策	90
5.3.5 硫化物	80	A. 原料中の被毒物質による活性劣化	90
5.3.6 二元機能	80	B. 生成物などによる活性劣化	90
5.4 反応の選択性と支配因子	82	C. 担体の構造変化	94
5.4.1 反応速度論的考察	82	D. 活性成分の構造変化	95
5.4.2 細孔内拡散と選択性	84	5.5.3 触媒の再生	95
5.4.3 立体選択性, ジアステレオ選択性, エナンチオ選択性, 位置選 択性, 官能基 (化学) 選択性	85		
6 触媒反応工学	97		
6.1 反応装置の分類	97	6.3.4 攪拌槽型反応器	103
6.1.1 回分式操作, 流通式操作, 半回分式操作	97	6.3.5 気泡塔型反応器	103
6.1.2 反応装置の形状と装置内流れ	97	6.3.6 特殊型触媒反応装置	103
6.2 反応器の設計と選択	98	6.4 スケールアップの問題, 物質移 動と熱移動	104
6.2.1 濃度	98	6.5 拡散が反応速度に与える影響	105
6.2.2 連続槽型反応器の設計	99	6.5.1 気固触媒反応の過程	105
6.2.3 管型反応器の設計	99	6.5.2 境界膜拡散	105
6.2.4 反応速度の単位と設計方程式 の関係	100	6.5.3 細孔内拡散	106
6.2.5 反応器の選定	100	6.6 触媒有効係数, チーレ数	107
6.2.6 各空間速度と空時収量	101	6.7 可溶性触媒による液相反応	109
6.3 工業触媒反応器の分類	101	6.7.1 反応器の選択と設計式	109
6.3.1 固定床型反応器	102	6.7.2 半回分反応器	109
6.3.2 移動床型反応器	102	6.7.3 液多相系触媒反応	110
6.3.3 流動床型反応器	102	6.7.4 相間移動触媒	110
		6.7.5 その他の液多相系反応	111
7 計算科学とその利用	113		
7.1 分子軌道法	113	7.2 密度汎関数法	116
7.1.1 電子相関	114	7.2.1 歴史的発展	116
7.1.2 構造最適化	114	7.2.2 ハイブリッド法	118
7.1.3 ポテンシャルエネルギー面	114	7.3 第一原理電子状態計算	118
7.1.4 基底関数の種類	115	7.4 触媒への応用のための技術 要素	120
7.1.5 半経験的 MO 法	116		

7.4.1 クラスタモデル	120	7.4.3 表面の周期モデル	121
7.4.2 バルクの周期モデル	121	7.4.4 さらに学ぶために	122

8 コンビナトリアルケミストリーとその利用

8.1 概念とシステム構成	123	8.2.2 実施例	126
8.1.1 設計と合成	123	8.3 不均一系触媒への適用	129
8.1.2 パラレル手法とスプリッター プールの手法	124	8.3.1 高速ライブラリー合成	129
8.2 均一系触媒への適用	126	8.3.2 触媒評価	130
8.2.1 触媒反応の実施と機能評価	126	8.3.3 インフォマティクス	132

II 解析編

9 解析法の基礎

9.1 必要とする情報と利用できる 解析法	135	A. 原理	144
9.1.1 設計段階	135	B. 特徴	144
9.1.2 触媒調製段階	135	C. 測定法	144
9.1.3 キャラクターゼーション 段階	136	D. 測定例	145
9.1.4 触媒反応段階	137	9.2.5 吸着熱測定法	146
9.1.5 解析法と得られる情報	137	A. 原理	146
9.2 解析法の原理、特徴と測定例	138	B. 特徴	146
9.2.1 粉末 X 線回折法	138	C. 測定法	146
A. X 線と回折現象	138	D. 測定例	147
B. 粉末 X 線回折	138	9.2.6 走査電子顕微鏡	148
C. 粉末 X 線回折法による応用測定例	138	A. 原理	148
D. X 線小角散乱法による粒子径解析	139	B. 特徴	148
9.2.2 X 線回折による単結晶構造 解析	140	C. 測定法	148
A. 原理	140	D. 測定例	149
B. 特徴	140	9.2.7 透過電子顕微鏡	150
C. 測定	140	A. 原理	150
D. 測定例	141	B. 特徴	150
9.2.3 表面積測定法	142	C. 測定法	150
A. 原理	142	D. 測定例	151
B. 特徴	142	9.2.8 X 線光電子分光法	152
C. 測定法	142	A. 原理	152
D. 測定例	143	B. 特徴	152
9.2.4 細孔容積・細孔分布測定法	144	C. 測定法	152
		D. 測定例	154
		9.2.9 オージェ電子分光法	154
		A. 原理	154
		B. 特徴	154

C. 測定法 155	A. NMRの原理と装置構成 168
9.2.10 二次イオン質量分析法 …… 156	B. 固体MASNMRの特徴と測定方法 168
A. 原理 156	C. MASNMR観測核の特徴と測定法 169
B. 特徴 156	D. 固体触媒への応用研究 169
C. 測定法 156	9.2.17 核磁気共鳴法
D. 測定例 157	(均一系触媒への応用) …… 170
9.2.11 X線吸収分光法 …… 158	A. 原理 170
A. 概略 158	B. 特徴 170
B. 測定 158	C. 測定法 170
C. EXAFS 158	D. 測定例 171
D. XANES 159	9.2.18 質量分析法 …… 172
9.2.12 赤外分光法 …… 160	A. 原理 172
A. 原理 160	B. 特徴 172
B. 特徴 160	C. 測定法 172
C. 測定法 160	D. 測定例 173
9.2.13 ラマン分光法 …… 162	9.2.19 走査トンネル顕微鏡 …… 174
A. 原理 162	A. 原理 174
B. 特徴 162	B. 特徴 174
C. ラマン分光装置 162	C. 測定法 174
D. 測定方法 163	D. 測定例 175
9.2.14 紫外可視分光法 …… 164	9.2.20 原子間力顕微鏡およびその他
A. 原理・特徴 164	の走査プローブ顕微鏡 …… 176
B. 装置 164	A. 原理 176
C. 測定法 164	B. 特徴 176
D. 測定例 164	C. 測定法 176
9.2.15 電子スピン共鳴法 …… 166	D. 測定例 177
A. 原理 166	9.2.21 昇温脱離法, 昇温反応法 … 178
B. 特徴 166	A. 原理 178
C. 測定法 166	B. 特徴 178
D. 測定例 167	C. 測定法 178
9.2.16 核磁気共鳴法	D. 測定例 179
(固体触媒への応用) …… 168	

10 解析法の触媒への応用 …… 181

10.1 担持金属触媒の解析	10.1.2 粉末X線回折法による
(分散性の評価) …… 181	粒子径評価 …… 185
10.1.1 ガス吸着法による分散度	10.1.3 透過電子顕微鏡による
評価 …… 181	粒子径分布測定 …… 186
A. 吸着実験方法と注意点 181	10.1.4 X線光電子分光法による分散
B. 多元系金属触媒上への吸着と分散性	性評価 …… 186
評価 184	

10.1.5 複数の手法による分散性評価 の重要性	186	G. 全反射測定	221
10.2 多孔質触媒の解析	187	H. 高空間分解測定	222
10.2.1 ゼオライト	187	10.5.3 各種分光法を用いる触媒活性 点の酸化状態の <i>in-situ</i> 解析	222
A. ゼオライトの骨格構造	187	A. ゼオライトに担持した遷移金属イオン (Cu, Ag) の酸化状態の <i>in-situ</i> 解析	222
B. イオン交換容量の解析	188	B. 高分散担持酸化物光触媒の酸化状態の <i>in-situ</i> 解析	226
10.2.2 メソ多孔性物質	191	10.6 単結晶モデル触媒の解析	228
A. X線回折法	192	10.6.1 高圧反応容器の重要性	228
B. ガス吸着法	194	10.6.2 表面構造依存性	228
C. 電子顕微鏡	195	10.6.3 活性点モデルの構築	229
D. NMR	197	10.6.4 表面反応の不均一性	230
10.3 酸化物触媒の解析	198	10.6.5 担体効果	231
10.3.1 バルク構造の解析-結晶相と 触媒作用	198	10.6.6 ミクロキネティクス	232
10.3.2 表面結晶相の解析	199	10.6.7 第一原理計算	232
10.3.3 活性成分の分散度	201	10.7 電極触媒の解析	233
10.3.4 プローブ分子を用いる吸着・ モデル反応	201	10.7.1 溶液系電極触媒の解析	233
10.3.5 複合的な構造解析	203	A. 試験電極作製法としての薄膜電極法	233
10.3.6 <i>in-situ</i> 分析	203	B. 電気化学測定装置	233
10.4 固体酸塩基性質の測定と固体 酸塩基触媒作用の解析	205	C. クロノアンペロメトリー, クロノポ テンシヨメトリー	234
10.4.1 指示薬法, 滴定法	205	D. 準定常法	234
10.4.2 気体塩基をプローブとする 固体酸量, 酸強度の直接・ 間接の測定	207	E. 電位走査法	235
10.4.3 赤外分光法, 核磁気共鳴法	208	F. 回転電極法	237
10.4.4 固体塩基性質の測定	210	G. インピーダンス法	238
10.4.5 モデル反応	210	H. その他の電気化学手法	239
10.5 活性点・反応中間体の解析	211	10.7.2 固体酸化物形燃料電池の電極 触媒の解析	240
10.5.1 赤外分光法を中心とする <i>in-situ</i> 解析	211	A. 発電特性の評価と基本セル	240
A. 赤外分光法で見えるもの	211	B. 過電圧の解析	242
B. ゼオライト上でのイソブテンの反応	212	C. 燃料極触媒反応の解析	243
C. ゼオライト上での2-ブテンの反応	216	10.8 錯体触媒の解析	244
10.5.2 <i>in-situ</i> XAFS	218	10.8.1 質量分析による構造解析	244
A. <i>in-situ</i> セル	218	10.8.2 X線回折による構造解析	248
B. 窓	219	A. 前駆体単結晶相を利用するラジカル 重合開始剤の構造解析例	249
C. 試料調製	219	B. 結晶性中空包接錯体を利用する配位 不飽和種の構造解析例	250
D. 検出法	219	10.9 計算科学による触媒解析	251
E. 時間分解型 XAFS	221	10.9.1 第一原理計算を活用する触媒 反応解析	251
F. 状態分解測定	221		

10.9.2	モンテカルロ法, 分子動力学法 を活用する触媒特性解析 … 253	10.9.5	マルチスケールシミュレ ーションによる総合的触媒 解析 …………… 257
10.9.3	量子分子動力学法を活用する触 媒反応ダイナミクス解析 … 253	10.9.6	計算科学を活用する触媒材料 のハイスループットスクリー ニング …………… 258
10.9.4	化学反応を考慮可能な古典分 子動力学法を用いる触媒反応 ダイナミクス解析 …………… 255		

Ⅲ 触 媒 編

11	固体触媒調製法 …………… 263		
11.1	固体触媒調製法総論…………… 263	11.2.10	金属(合金)コロイドの 調製法…………… 277
11.1.1	触媒調製法による分類 …… 264	11.2.11	金属(合金)コロイドの 構造解析…………… 278
11.1.2	活性向上, 選択性向上と触媒 調製法…………… 265	11.3	金属成分の担持法…………… 280
11.1.3	触媒技術の応用分野 …… 266	11.3.1	担体の分類と役割 …… 280
11.2	金属酸化物の調製法…………… 268	A.	担体の分類 280
11.2.1	金属塩分解法…………… 268	B.	担体の役割 281
11.2.2	金属イオンの分布や構造を 制御した前駆体を経由する 方法…………… 269	11.3.2	担体の等電点と金属化合物の 選択…………… 283
A.	沈殿法 269	11.3.3	含浸法…………… 284
B.	ゾルゲル法 270	11.3.4	イオン交換法…………… 285
11.2.3	脱溶媒, 原料分解過程を制御 する調製法…………… 272	11.3.5	深さ方向の分布…………… 286
11.2.4	規制された反応場を利用する 調製法…………… 272	11.4	固定化触媒の調製法…………… 287
11.2.5	ソルボサーマル反応…………… 274	11.5	触媒の成形法…………… 290
11.2.6	水溶媒中でのソルボサーマル 反応…………… 274	11.5.1	成形までに必要な処理 …… 290
11.2.7	アルコール溶媒中でのソルボ サーマル反応…………… 275	A.	押し出し成形(強制造粒)前処理 291
11.2.8	無極性溶媒中でのソルボサー マル反応…………… 275	B.	噴霧乾燥(熱利用)造粒前処理 292
11.2.9	グリコール溶媒中でのソルボ サーマル反応…………… 276	C.	ビード造粒(凝集造粒)前処理 292
A.	単独酸化物 276	D.	打錠成形(強制造粒)前処理 293
B.	複合酸化物 276	E.	ドクターブレード前処理 293
C.	アミン系溶媒中でのソルボサー マル反応 276	F.	カレンダーロール前処理 293
		11.5.2	触媒の成形…………… 293
		A.	圧縮成形法 293
		B.	押し出し成形法 295
		C.	転動造粒法 297
		D.	成形方法の比較 298
		E.	噴霧乾燥造粒法 298
		11.5.3	成形用添加剤…………… 299

11.6	ハニカムセラミックスの調製法	301	F. 酸塩基特性	309	
11.6.1	ハニカムセラミックスの製法	302	11.7.2	還元処理	309
11.6.2	ハニカムセラミックスの用途	303	A.	気相還元法による触媒の活性化方法	309
A.	薄壁ハニカム	303	B.	液相還元法による触媒の調製方法	310
B.	ディーゼルバティキュレートフィルター	303	11.7.3	炭化物, 窒化物	311
C.	産業用ハニカム	304	A.	性質	311
11.7	触媒の活性化方法	305	B.	調製法	312
11.7.1	熱処理	305	C.	触媒作用	313
A.	熱処理条件	305	11.8	触媒の再生法	315
B.	吸着種の脱離	306	11.8.1	コークの除去方法	315
C.	触媒活性種の生成	306	11.8.2	酸処理, アルカリ処理, 追加成分添加	316
D.	粒子成長と結晶構造成長	307	11.8.3	貴金属成分の回収	317
E.	構造制御	308	A.	使用済み触媒	317
			B.	前処理	317
			C.	精製	317

12 固体触媒の機能と調製法

12.1	担体	319	E.	固体超強酸	347
12.1.1	シリカ	319	F.	含水酸化物	349
A.	アモルファスシリカ	319	12.2.2	ゼオライト	350
B.	メソ多孔体	322	A.	ゼオライトの一般的性質	350
12.1.2	アルミナ	326	B.	工業的に使用されるゼオライト	356
A.	一般的性質	326	a.	フェリエライト	356
B.	製法	328	b.	エリオナイト	356
C.	担体としての必要性能と制御法	328	c.	Y, USY	357
D.	最近の用途	329	d.	モルデナイト	358
12.1.3	機能性炭素	330	e.	ZSM-S, TS-1	359
12.1.4	チタニア	331	f.	ベータゼオライト	363
12.1.5	マグネシア	334	g.	MCM-22	366
12.1.6	ジルコニア, セリア	336	h.	AlPO類	369
A.	ジルコニア	336	C.	ゼオライトの新しい展開	371
B.	セリア	337	12.2.3	ポリ酸	374
C.	材料の特徴, 複合機能	337	A.	ヘテロポリ化合物の性質	374
12.2	固体酸	338	B.	ヘテロポリ化合物による不均一系触媒作用	379
12.2.1	固体酸の性質	338	12.2.4	層状ケイ酸塩, 粘土	382
A.	金属塩	338	A.	層状ケイ酸塩の種類と各種処理法	382
B.	単独酸化物, 窒化物, 硫化物	341	B.	モンモリロナイト触媒の展開	385
C.	担持型固体酸	343	12.2.5	固定化スルホン酸	387
D.	複合酸化物系固体酸	345			

A. ポリスチレン架橋スルホン酸樹脂	387	C. 銅-クロム触媒, 銅-亜鉛触媒	427
B. ペルフルオロスルホン酸樹脂	390	D. 水素化分解触媒	429
C. 酸化物, 炭素材などへの固定化スルホン酸	391	12.6 水素化脱硫触媒	431
12.3 固体塩基	393	12.6.1 複合効果と活性サイト	431
12.3.1 酸化物の塩基性と複合化による塩基性の発現	393	12.6.2 担体効果	433
A. 酸化物の塩基性	393	12.6.3 添加物による担体表面の改質	434
B. アルカリ金属イオン交換ゼオライト	394	12.6.4 キレート剤の添加	435
C. 担持触媒	394	12.6.5 脱硫触媒のキャラクタリゼーション	435
12.3.2 固体塩基	395	12.7 酸化用触媒	436
A. アルカリ金属およびその化合物	395	12.7.1 単元酸化触媒	436
B. アルカリ土類金属酸化物	397	A. 気相部分酸化	436
C. ハイドロタルサイト	399	B. 燃焼触媒	439
D. アニオン交換樹脂	400	C. 液相酸化触媒	441
12.4 元素の基本的酸化還元機能	401	12.7.2 多元系酸化触媒	444
12.4.1 金属の基本的性質とその触媒機能	401	A. 多元系触媒の構造と機能分担	444
A. 金属の性質	401	B. ピロリン酸ジバナジル触媒	448
B. 酸化触媒	404	C. Mo-V-Nb-Te 系酸化触媒	450
C. 水素化触媒	404	D. アリル酸化触媒	452
D. 脱水素触媒	406	12.8 光触媒	454
E. 水素化脱ハロゲン触媒	406	12.8.1 水分解光触媒と環境浄化型光触媒	454
12.4.2 酸化物の基本的性質とその触媒機能	407	A. 光触媒反応の分類	454
A. 酸化物の構造と周期的性質	407	B. 光触媒反応の基礎	455
B. 安定酸化状態の酸化物の触媒機能	410	C. 研究方法	456
C. 酸化還元性酸化物の触媒機能	410	D. 水分解光触媒	457
D. 典型元素の準安定酸化物の触媒機能	412	E. 環境浄化型光触媒	458
12.4.3 複合酸化物の構造とその触媒機能	412	12.8.2 Ti 系環境触媒	459
A. 複合酸化物の特徴	412	12.8.3 高分散型 Ti 系光触媒	461
B. 複合酸化物の分類	412	A. 構造と物性	461
C. 複合酸化物の結晶構造	414	B. 光触媒作用	461
D. 複合酸化物の酸化還元触媒能	416	12.8.4 水分解触媒	463
12.5 水素化・脱水素用触媒	418	A. 半導体電極から粉末光触媒へ	463
12.5.1 非担持型金属触媒	418	B. 水分解光触媒の模索と高効率化	464
A. ラネー触媒	418	C. 水分解光触媒の可視光応答化	465
B. Au・Ag コロイド, 貴金属コロイド	421	12.9 自動車用排ガス処理触媒	468
12.5.2 担持金属触媒	423	12.9.1 ガソリン車用触媒	468
A. 担持貴金属触媒	423	A. 自動車の排ガス浄化触媒の基本構成	468
B. 卑金属担持触媒	426	B. 触媒の材料と機能別分類	469
		12.9.2 ディーゼル車用触媒	471
		A. 酸化触媒	472

B. NO _x 還元触媒	473	12.10.2 カソード触媒	477
C. PM除去触媒	474	A. 白金触媒におけるORR特性の粒子 サイズ依存性	477
12.10 燃料電池用電極触媒	475	B. 合金化による高活性化	478
12.10.1 燃料電池の変換効率と電極 触媒の重要性	476	12.10.3 アノード触媒	479
13 均一系触媒	481		
13.1 遷移金属錯体触媒	481	13.1.7 液相酸化触媒	502
13.1.1 遷移金属錯体触媒とは	481	A. 酸素を酸化剤とする反応	502
A. 均一系触媒と不均一系触媒	481	a. Wacker反応とPd(II)触媒を用いる アルコールの酸化	502
B. 遷移金属錯体触媒反応	482	b. ラジカル酸化反応	503
C. 均一系触媒反応の課題	484	B. 酸素以外の酸化剤を用いる反応	505
13.1.2 水素化触媒	485	13.2 希土類触媒	508
13.1.3 交差カップリング触媒	488	13.2.1 設計指針と調製法	508
A. PPh ₃ を配位子とするパラジウム触媒	490	A. 希土類イオンのルイス酸性と高配位 数の利用	508
B. 二座ホスフィンを配位子とするパラ ジウム触媒	490	B. 配位子の選択と触媒の一般的調製法	508
C. かさ高いトリアルキルホスフィンを 配位子とするパラジウム触媒	490	13.2.2 触媒の具体例・調製法・構造・ 特性	508
D. カルベン配位子を有するパラジウム 触媒	491	A. 水に安定なルイス酸触媒	508
E. その他のパラジウム触媒	491	B. 水素化触媒・重合触媒	509
F. ニッケル触媒	491	C. 不斉触媒	509
G. 鉄触媒	492	D. 不斉不均一系触媒への展開	511
H. その他	493	13.3 有機触媒	511
13.1.4 ヒドロホルミル化触媒	493	13.3.1 アミノ酸およびアミノ酸誘導 体	511
13.1.5 オレフィンメタセシス 触媒	495	13.3.2 二級アミン触媒	512
13.1.6 オレフィン重合触媒	499	13.3.3 プレンステッド酸触媒	513
A. チーグラ―ナッタ触媒	499	13.3.4 相間移動触媒	513
B. メタロセン型触媒	500		
14 生体触媒	515		
14.1 生体触媒の特性	515	14.3.1 ファインケミカルの 製造例	517
14.2 生体触媒の固定化技術	516	14.3.2 コモディティケミカルの 製造例	518
14.2.1 担体結合法	517	14.4 生体触媒の非水系溶媒中での 利用	518
14.2.2 架橋法	517	14.5 極限環境微生物の利用	519
14.2.3 包括法	517		
14.3 固定化生体触媒の産業応用	517		

14.5.1	好熱性微生物由来の酵素	519	14.6	生体触媒の将来展望	520
14.5.2	好アルカリ性微生物由来の酵素	519			

IV 反応編

15	触媒反応概説	523			
15.1	グリーンケミストリーからみた反応設計	523	15.4	反応熱と反応装置	526
15.2	反応原料の選択	524	15.5	反応溶媒、反応と分離・精製の関	527
15.3	反応器・反応装置の選定	525			
16	資源・エネルギー変換	529			
16.1	合成ガス・水素の製造とアンモニア・メタノールの合成	529	B.	直接合成法	545
16.1.1	合成ガス製造	529	16.2	石油精製	546
A.	合成ガス	529	16.2.1	水素化精製と水素化脱硫	546
B.	合成ガス製造プロセス	529	A.	金属硫化物の触媒作用と活性点	546
C.	炭化水素の改質触媒およびプロセス	530	B.	Coの助触媒効果	547
D.	水蒸気改質触媒	531	C.	水素化脱硫	547
E.	最近のトピックスと展望	533	16.2.2	接触改質・芳香族化	550
16.1.2	水素製造	534	A.	芳香族製造プロセス構成	550
A.	水素製造プロセス	534	B.	接触改質	550
B.	合成ガスからの水素製造	535	C.	芳香族化	551
16.1.3	アンモニアの合成	536	16.2.3	接触分解	553
A.	農業と化学産業の基盤としてのアンモニア合成とその変転	536	A.	FCCにおける反応	553
B.	金属触媒による合成反応の機構と鉄触媒の特長	536	B.	FCC触媒の構成成分	555
C.	各種金属元素による合成活性の特長と一般則	537	C.	触媒の製造方法	555
D.	鉄触媒とルテニウム触媒の特徴比較	538	D.	FCC触媒の細孔構造	556
E.	触媒調製と合成実験	539	E.	残留処理における問題点	556
16.1.4	メタノールの合成	539	F.	求められるRFCC触媒機能	557
A.	工業触媒の変遷	540	G.	今後のFCC触媒について	558
B.	現在の工業触媒	540	16.2.4	水素化分解	559
C.	現在の工業プロセス	542	16.2.5	アルキレーション	561
D.	その他の合成方法	543	16.2.6	重合ガソリン製造	563
16.1.5	ジメチルエーテルの合成	544	16.2.7	異性化	564
A.	間接合成法	544	A.	直鎖アルカンの異性化	564
			B.	アルカン異性化プロセスと異性化触媒	564
			16.3	石油代替資源の変換	565
			16.3.1	Fischer-Tropsch合成	565

16.3.2	メタノールからのガソリン・ アルケンの製造	569	D. 水熱ガス化	576	
A.	反応経路	570	16.4	燃料電池	577
B.	メタノールからの燃料油製造	571	16.4.1	改質反応	577
C.	メタノールからの低級アルケン製造	571	A.	炭化水素を原料とする改質反応	577
16.3.3	バイオマス変換反応	574	B.	メタノールを原料とする改質反応	579
A.	植物油からのバイオディーゼル製造	575	16.4.2	電極反応	580
B.	急速熱分解による液化	575	A.	燃料電池の電極反応	580
C.	バイオマスのガス化	575	B.	固体酸化物形燃料電池の電極反応	583
17	石油化学・有機合成	585			
17.1	基本原料の製造	585	A.	Pd-Pb 触媒	602
17.1.1	プロセス	585	B.	複合酸化物触媒	603
A.	原料	585	C.	ヒドロペルオキシド触媒	603
B.	熱分解工程	585	17.2.6	芳香族・アルカンの自動 酸化	603
C.	反応機構	585	17.2.7	ワッカー型酸化	605
D.	反応生成物	586	17.2.8	ヒドロペルオキシド・過酸化 水素による酸化	608
E.	精製工程	586	A.	ヒドロペルオキシド・過酸化水素に よる酸化反応の機構	608
17.1.2	製品およびコンプレックス 形成	586	B.	アルケンのエポキシ化	609
17.1.3	その他の基本原料製造プロ セス	586	C.	その他の酸化反応	610
17.2	酸化反応	587	17.2.9	その他の液相酸化	611
17.2.1	気相部分酸化	587	A.	アルコールの酸化	611
A.	酸化脱水素	587	B.	水酸化物の酸化	611
B.	アリル酸化	588	C.	酸化N-脱アルキル化	612
C.	アルカン酸化	590	D.	その他の酸化反応	612
D.	芳香族酸化反応	593	E.	過酸化水素によるアルケンの酸化	613
E.	アルデヒドの酸化	594	17.2.10	新しい液相酸化	613
17.2.2	エポキシ化(エチレンオキシ ド製造)	594	17.3	水素化と還元・脱水素	616
A.	EOプロセスの変遷	594	17.3.1	炭素-炭素多重結合の 水素化	616
B.	EO触媒の開発経緯	595	A.	触媒と反応系	616
C.	Ag表面の吸着酸素状態	596	B.	水素化精製	616
17.2.3	アンモ酸化	597	C.	アセチレン類の水素化	617
A.	Mo-Bi-M ₃ -M ₂ -M ₁ -X-O/SiO ₂ 系 触媒	598	D.	アルケン類の水素化	617
B.	Fe-Sb-Q1-Q ₂ -X-Y-O/SiO ₂ 系 触媒	599	E.	芳香族化合物の水素化	618
17.2.4	オキシ塩素化	600	F.	選択的水素化	619
17.2.5	酸化的エステル化	601	G.	高分子化合物の水素化	619
			17.3.2	ヘテロ多重結合の水素化	621

A. カルボニル化合物の水素化	621	D. エステル化, エステル加水分解	653
B. ニトロ化合物の水素化	621	E. アミドとエステルの交換反応	654
C. オキシムの水素化	622	F. ピリジン塩基類の合成	655
D. ニトリルの水素化	622	17.5 錯体触媒反応	657
E. ヘテロ環の水素化	622	17.5.1 一酸化炭素関連反応	657
F. 還元アミノ化	622	A. アルケンのヒドロホルミル化 (オキソ法)	657
G. 還元アルキル化	622	B. アルコキシカルボニル化	658
H. カルボン酸の還元	623	C. 酢酸合成	659
I. 水素化脱ハロゲン	623	D. Pauson-Khand 反応	659
J. エステルの水素化分解	623	E. 酸化的カルボニル化	661
K. その他	623	F. その他の一酸化炭素関連反応	661
17.3.3 炭化水素の脱水素	624	17.5.2 カップリング, 交差カップ リング	663
A. EB 脱水素反応	624	A. 酸化的カップリング	663
B. プロパン脱水素反応	626	B. 還元的カップリング	664
17.3.4 アルコールの脱水素	627	C. 交差カップリング反応	665
17.4 酸塩基触媒反応	628	D. Tamao-Kumada-Corriu (玉尾-熊田- コリユー) 反応	666
17.4.1 芳香族化合物のアルキル化, トランスアルキル化, 異性化, アシル化	628	E. Negishi (根岸) 反応	667
A. 芳香族アルキル化	629	F. Migita-Kosugi-Stille (石田-小杉- スティレ) 反応	667
B. アルキル芳香族の異性化	633	G. Suzuki-Miyaura (鈴木-宮浦) 反応	668
C. アルキル芳香族の不均化・トランス アルキル化	634	H. Miyaura ホウ素化反応	668
D. 芳香族アシル化	635	I. Hiyama (檜山) 反応	669
17.4.2 異性化・転位反応	636	J. Buchwald-Hartwig アミノ化反応	670
A. 骨格異性化	636	K. Sonogashira (菌頭) 反応	670
B. アルケン異性化	636	L. その他の交差カップリング反応	671
C. エポキシドの異性化	638	M. Mizoroki-Heck (溝呂木-ヘック) 反応	672
D. ベックマン転位	639	17.5.3 オレフィンメタセシス 反応	674
17.4.3 水和・脱水反応, アルコール 付加反応	642	A. 閉環メタセシス	674
A. アルケンの水和, アルコール付加	642	B. 交差メタセシス	676
B. アルコールの脱水	644	C. 開環交差メタセシス	676
C. エーテルの分解	645	D. アルキンメタセシス	677
D. エポキシドの水和, アルコールの 付加	646	E. 固体触媒によるメタセシス反応	678
E. ニトリルの水和	648	17.6 不斉合成反応	680
F. カルボン酸・アミドの脱水	649	17.6.1 不斉酸化反応	680
17.4.4 縮合および関連反応	650	A. アルケンの不斉エポキシ化反応	680
A. アルドール反応	650	B. アルケンの不斉ヒドロキシル化反応・ アミノヒドロキシル化反応	682
B. アセタール化反応	651		
C. ヒドロキシメチル化および関連反応	652		

C. 不斉バイヤー-ビリガー反応	683	17.8 石油化学における主要ケミカ ルズの合成経路	706
17.6.2 不斉水素化反応	685	17.8.1 酢酸製造プロセス	706
A. アルケン類の不斉水素化反応	685	A. アセトアルデヒドの液相酸化法	707
B. ケトン類の不斉水素化反応	688	B. 炭化水素の液相酸化法	707
C. イミン類の不斉水素化反応	690	C. メタノールのカルボニル化法	708
17.6.3 その他の不斉合成反応	692	D. エチレン、エタンの気相酸化プロ セス	709
A. 炭素-炭素結合生成反応	692	17.8.2 プロピレンオキシド製造プロ セス	709
B. 炭素-ヘテロ原子結合生成反応	698	17.8.3 1,4-ブタンジオール製造プロ セス	711
17.7 酵素を用いる有機合成	701	17.8.4 メタクリル酸メチル製造プロ セス	713
17.7.1 酵素反応の特徴	701	17.8.5 フェノール製造プロセス	716
17.7.2 酵素触媒の調製	702	A. 各種反応経路	716
17.7.3 酵素の種類	702	B. クメン法プロセス	717
17.7.4 酵素の入手方法	702	17.8.6 炭酸ジメチル・炭酸ジフェニ ル製造プロセス	719
17.7.5 酵素反応と微生物反応	703	A. 炭酸ジメチル	719
17.7.6 反応の具体例	703	B. 炭酸ジフェニル	720
A. 固定化リパーゼによる有機溶媒中の 速度論的光学分割	703	17.8.7 ナイロン原料製造プロセス	721
B. 酵素の固定化法	704	A. アジピン酸製造プロセス	721
C. メソ体から光学活性体への変換（添加 物の効果）	704	B. アジポニトリル製造プロセス	723
D. パン酵母によるケトンの不斉還元	704	C. ϵ -カプロラクタム製造プロセス	723
E. ウマ肝臓アルコール脱水素酵素による メソジオールの酸化	705		
F. 炭素-炭素結合の反応	705		
18 高分子合成 727			
18.1 重合反応	728	18.1.5 環状アルケンのビニル 重合	745
18.1.1 エチレンの重合	730	A. イオン重合	745
A. 前周期金属錯体	730	B. 配位重合	746
B. 後周期金属錯体	732	18.1.6 環状アルケンの開環重合（オ レフィンメタセシス重合）	749
C. タンDEM触媒	733	A. 古典的触媒による多重重	749
18.1.2 プロピレンの重合	734	B. Ti·V·Mo錯体によるリビング重合	749
A. 工業的展開	734	C. Ru錯体による重合	750
B. 立体特異的リビング重合	735	D. 環状アルケン以外のモノマーの重合	751
18.1.3 スチレンの重合	739	18.1.7 リビングアニオン重合	751
18.1.4 極性ビニルモノマーの 重合	741	A. 炭化水素系モノマー	752
A. アニオン重合	741	B. 極性モノマー	752
B. 配位重合	742	C. 環状モノマー	753
C. ラジカル重合	743		

18.1.8 エチレンの選択的三量化・ 四量化	754	18.2.2 ポリエステル	755
18.2 その他の高分子合成反応	755	18.2.3 ポリカーボネート	756
18.2.1 ナイロン	755	18.2.4 ポリオキシメチレン	756
		18.2.5 ポリフェニレンオキシド	757

19 無機ケミカルズ合成

19.1 アンモニア誘導体の合成	759	19.3 硫酸合成	766
19.1.1 シアン化水素	759	19.3.1 硫酸合成	766
A. BMA 法 759		19.3.2 接触式硫酸製造法	767
B. Andrussow 法 760		19.3.3 硫酸合成触媒	768
C. メタノールのアンモ酸化法 760		19.4 電極触媒反応 (塩素, 水素)	769
19.1.2 硝酸	760	19.4.1 食塩電解	769
19.1.3 ヒドロキシルアミン	761	19.4.2 水電解	769
A. NO 還元法 762		19.5 塩化水素から塩素の合成	770
B. HPO 法 762		19.5.1 電気分解プロセス	770
19.2 過酸化水素合成	763	19.5.2 Kel-Chlor プロセス	771
19.2.1 アントラキノン法による 過酸化水素合成プロセス と触媒	763	19.5.3 接触酸化プロセス	771
19.2.2 直接法による過酸化水素 合成	765	19.5.4 二段階接触酸化プロセス	771
		19.6 シリコン製品原料合成	772

20 環境触媒

20.1 排煙脱硝	775	D. 貴金属の再分散現象 782	
20.1.1 排煙脱硝の歴史とプロセスの 概要	775	20.2.2 NO _x 吸蔵還元触媒	782
20.1.2 脱硝の主反応	776	A. NO _x 吸蔵還元触媒の機能 782	
20.1.3 個別脱硝プロセスにおける 反応	777	B. NO _x 吸蔵還元触媒の劣化機構と 対応策 783	
A. ボイラー排ガス脱硝 777		20.3 ディーゼルエンジン排ガス 浄化	784
B. ガスタービン排ガス脱硝 777		20.3.1 窒素酸化物の後処理法	785
C. ゴミ焼却炉排ガス等低温脱硝 778		20.3.2 粒子状物質の後処理法	786
20.1.4 その他の排煙脱硝シス テム	778	20.3.3 窒素酸化物と粒子状物質の 同時後処理法	787
20.2 ガソリンエンジン排ガス 浄化	779	20.4 VOC, CO の酸化	788
20.2.1 三元触媒	779	20.4.1 VOC の酸化	788
A. 三元触媒の機能 779		20.4.2 脱臭	789
B. 三元触媒用の酸素貯蔵材料 780		20.4.3 硫黄化合物やハロゲンを含む 排ガス処理	789
C. Pt シンタリング機構とその抑制技術 781		20.4.4 熱回収, 炉内浄化	790

20.4.5 触媒の延命対策	790	20.5 CFC, PFC, PCB の処理	791
20.4.6 CO の酸化	790	20.6 水 処 理	794
20.4.7 触媒燃焼	790	20.7 光 触 媒	796

V 資 料 編

1. 基礎物理諸定数	803	3. 触媒関連略号表	805
2. 単位換算表	804	4. 元素別触媒物性・触媒反応	812

索 引

和文索引	875	元素記号索引	897
欧文索引	891		