

	<p><b>固体触媒反応速度式の新規作成法</b></p> <p><b>(その3) 新規の多元機能触媒反応への適用</b></p> <p>SCE-NET 環境研究会 河合治之</p>	<p>R-106</p> <p>発行日：</p> <p>2025年</p> <p>7月19日</p>
---	---	--

## I 序

(その1) では当該方法論の概要を反応に伴う不思議現象の解明を中心にして4種の反応を例にあげて記した。そこで言及した4反応の律速段階に複数の必然性はなく、既存の方法論でもその煩雑さに耐えれば理屈上は対応可能であった。

(その2) では主反応と共に副反応も問題とせねばならない課題への適用を図った。反応機構からの選択率推算式の導出である。この場合は副反応の径路に複数の律速段階が存在することが数式上からも証明されるので、既存の方法論では対応不可能となり本方法論でしか対応できない例となる。そして具体的な反応について文献と特許のみから(その1)で記した手順で速度式と選択率推算式を導出し、その数式から選択率向上対策の方向性とアイデアが導けることを示した。

本編(その3)では多元機能触媒の開発により従来は2段階で行われていた反応を1段階で実施した2例と全く新規な反応を成功させた1例を紹介し、後者に伴う不思議現象を解析する。後述のように上記反応の解析には反応全体を鳥瞰できる速度式と各素反応間の関連性の考察が不可欠であり、この意味で本方法論に適した反応例となる。考察には不可逆過程の熱力学の概念も必要となり咀嚼は十分ではないが、本方法論と当該熱力学の相性は良いと思われる。

後者の反応は量論式外の物質(酸素)の添加が触媒活性持続には不可欠であるにもかかわらず反応速度的には効果がない不思議現象があり、不可逆過程の熱力学の概念を借りてこの現象の解釈を示している。「前者2例の反応では触媒の多元機能が単一の触媒系を構成しているが、後者1例の反応ではまだその構成には至っていないことに起因する現象であり触媒改善の余地がある」と結論した。

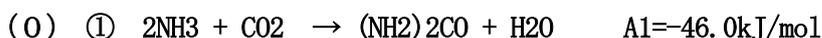
(その1)、(その2)では不思議現象を解釈した場合は関連する対応策も解釈の過程から提示できた。(その3)では対応策についてはその可能性と方向性のみしか提示できていない。触媒調整法の今後の進展に期待する。

本編の後半では非触媒反応の速度式作成に多用される定常状態近似法の改良法に言及する。本方法論の数学的基礎は(細部のテクニックはさておき)速度式の導出に際し速度の高次項は省略する近似にある。これを前提とすると定常状態近似法の

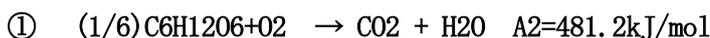
場合でも適用できる範囲が大幅に拡充されることが示される。速度の高次項の省略は適用範囲が広いようである。

## II 複数の反応を触媒機能の追加により同時に行わせることに成功した事例

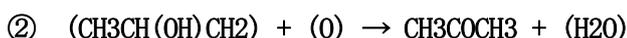
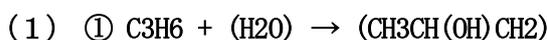
### II-1 言及した反応のまとめ



(この反応が生体内で進行しなければ  $\text{NH}_3$  の毒性のため全陸上生物死滅)



反応①はその駆動力がマイナスなのは明らかなのに肝臓内で②と連結することによって進行する生体内反応、連結現象の存在は不可逆過程の熱力学によってのみ説明されるとしているがその条件は明らかになっていない (※1)。

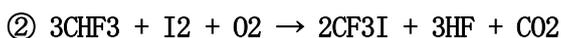
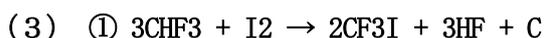


第1段の反応の駆動力はマイナスと計算されるが第2段のそれが大きいので進行する反応、 $\text{C}_3\text{H}_6$  の酸化反応生成物はアリル型共鳴体経由主体との定説に反して触媒に酸塩基機能も持たせることによりアセトンも生成できるようにした反応 (※2-1, 2-2)。駆動力がマイナスなのに連結現象で進行する反応 (不可逆過程の熱力学の実証例) は前記 (0) しか記載されないのが通例だがこの例もあるのではと考える。



$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  の工業的新製法 (※4)

趣旨は (1) と同じ、③ は ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) を経由する反応、第1段の駆動力の計算値はマイナスではないが非常に小さい。厳密な意味での連結現象ではないがそれに準じる例か。①、②の反応の活性点は酸塩基性点であり、別種の新機能を付与した例ではないが1段階で酢酸エチルを合成できるので工業的価値は大きい。



$\text{CF}_3\text{I}$  は半導体製造必須ガスで温室効果ガスの  $\text{CF}_4$  代替品 (※5-1, 5-2)。

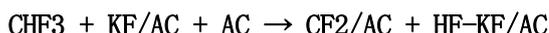
特許記載のデータでは②の  $\text{O}_2$  添加が反応開始後 30 時間は  $\text{CF}_3\text{I}$  の生成速度には全く効果が認められなかった反応、一種の不思議現象でもあり考察を試みる。

以下の考察の結果、「(1)、(2)は構成する各反応が触媒の改善により単一の触媒系を構成しているが、当該反応は①と②の反応がそれぞれ独立であり、単一の触媒系を構成してはいない、従ってO<sub>2</sub>添加が速度には影響していない」がその結論となる。

## II-2 当該反応(前記3)の反応機構とその根拠

(別種の触媒機能である①、②、③、⑤を一つの触媒で行わせる試みと言える)

### ① KF/ACによるCHF<sub>3</sub>からのHF引き抜き



この反応にはHFと化合物を生成する能力のあるフッ化アルカリ(NaF, KF, RbF, CsFetc)

と、生成したCF<sub>2</sub>を保持する能力のある活性炭類が必須(※5-1, 5-2)

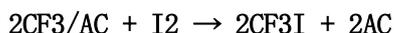
担体の活性炭の代わりにSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いると活性消失が直接の根拠となる。

### ② CF<sub>2</sub>/ACの不均化



活性炭上に保持されている2価ラジカルのCF<sub>2</sub>が不均化反応によりCF<sub>3</sub>を生成する。

### ③ CF<sub>3</sub>/ACのヨウ素化



### ④ HFの脱離: HF-KF/AC → HF + KF/AC

フッ化アルカリの活性序列は Cs, Rb > K > Na これはFの脱離のし易さの順と推定される

### ⑤ (O<sub>2</sub>添加の場合) C/AC + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + AC

- ・ この反応はPt添加で促進されるはずだが特許記載例ではその効果はわずか
- ・ O<sub>2</sub>を添加しなくても少なくとも30時間は活性が継続: 不思議現象

## III 上記の現象の解釈(不可逆過程の熱力学を考察に加えての結論)

(1) 当該熱力学の特徴と卓越した効果を示す分野(※6): 魅力的な記述だが割愛。

(2) 反応関係に直接影響する箇所(※1)、(※6)

① 各種の記述を経ての基礎式:  $\delta Q' = T \frac{dS}{dt} = \sum A_i R_i$

② このことからA<sub>1</sub>>0, A<sub>2</sub><0の2個の反応があり、A<sub>1</sub>R<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>R<sub>2</sub>>0であり、かつこれらがカップリングしていればA<sub>2</sub><0の反応も起こり得ることになる。これはII-1-(0), およびII-1-(1)で例にあげた反応が進行する理論的根拠となる。

- ③ ところが反応がカップリングするための条件については記載されていない。いくつかの輸送現象が同時に起こるときのカップリング条件については言及されているが反応については記載されていない。部分的に言及されている箇所が少しはあるが非常に難解であり筆者では理解不能である（※6）。やむを得ず反応全般に適用できるカップリングの判定法はいったん断念し、触媒系構成の有無の判定のみを探ることとする。

## (2) カップリングするための（触媒反応に限定しての）仮説の提唱

- ① 触媒反応を構成する素反応群がカップリングしていることは自明であると考えられる。触媒反応の2つの原則（下記）をⅢ-2-①式に組み込むと触媒反応の場合成立せねばならない式（下記）が得られる。

- ・ 上記の素反応群の反応速度  $R_i$  は反応前後で触媒不変の原則からすべて等しい。
- ・ 上記の素反応群の  $A_i$  は、触媒は平衡値を変えない原則を満足せねばならない。

$$\therefore \delta Q' = T \, diS/dt = \sum A_i R_i = (\sum A) * R = A * R$$

ここで  $A$  は触媒の系外（外界）の量論式の反応の親和力である。

- ② 上式から量論式で記した反応生成物は触媒系外に必ず放出されねばならない。通常の場合は問題ないがここではⅡ-1-(3)-①で記した式のなかの生成物（C）が触媒系内に残存する懸念がある。残存すれば触媒系として成立し得ない。

- ③ 解釈と仮説。

1. 活性炭は分子を解離する能力はないが、解離したラジカルを移動・保持する能力はある（※2-2）。上記の（C）はⅡ-2の反応機構で①～④の機能を司る部分からいわゆるスピルオーバー現象（※2-2）によりその系外に出られる。
2. (i) 酸素を添加する場合、系外に出た（C）はそこで酸化され  $CO_2$  となり、全触媒系外に出る。(a)の触媒系は生成する（C）を系外に排出できるため、反応が継続できる。  
(ii) 酸素を添加しない場合、系外に出た（C）はその容量範囲までは(a)の触媒系外の活性炭に保持されるがそれを超えた場合は(a)の触媒系外に排出できなくなるため、触媒活性は失活する。

- (3) このようにして次の現象が矛盾なく解釈される。

- (i) 酸素を添加すれば触媒活性は継続するが速度は向上しない。
- (ii) 酸素を添加しなくても30時間は反応速度が変わらない状態で活性が保持されるがそれ以降は失活に向かう。



## V 定常状態近似法の適用範囲を拡充する数式処理の提唱

非触媒反応の反応機構を考察する場合（連鎖反応や酵素反応等）の方法論として標記が多用される。説明反応例は  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  の連鎖反応が多い（※7）。

(1) 想定する反応機構と前提とする近似  $d(\text{H})/dt = d(\text{Br})/dt=0$

- ① 連鎖の生起  $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$
- ② 連鎖の成長  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$
- ③ 同  $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$
- ④ 連鎖の妨害  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$
- ⑤ 連鎖の切断  $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$

(2) 速度式の導出結果  $d(\text{HBr})/dt = k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{0.5}/(m+(\text{HBr})/(\text{Br}_2))$

これは実測の速度式と完全に一致する。簡便さと一致度に感激すら覚えるが・・・

(3) 通常は解説本には記載されていない問題点

連鎖の切断反応で  $\text{Br} + \text{H} \rightarrow \text{HBr}$  も当然考えられる。これを考慮しての式では (H) の式が3次式となり、実用可能な代数解が求まらなくなる。

(4) 対応策（各自確かめられたし）

反応機構想定の際、遊離基濃度の推定等から予め機構を選別することに言及している文献（※8）もある。しかしかなりの労力が予想される。式の導出の過程で速度： $v$ の高次項は省略できるとすれば、反応機構の構成反応を増やしても代数解は求まるようになる。後は実測式との対比で構成する素反応を選定すれば良い。

## VI 後書き

全編を通して方法論の全体像の紹介を優先させたため細部の説明を割愛せざるを得なかった箇所も多々あります。KINDLE から電子出版を考えておりそこで補うつもりです。

## VII 参考文献（本文中の※は省略）

- (1) 反応速度論 慶伊富長 共立出版（1977）、(2-1) 触媒 Vol. 11, No6, 131～143(1969)、(2-2) 触媒機能 尾崎萃 共立出版（1999）、(3) 日本合成アルコール(株) ホームページ、(4) 特開平 5-170698、(5-1) 触媒 Vol. 49, No1, 14～19(2007)
- (5-2) 特開平 10-204006、(6) 不可逆過程の熱力学序論 妹尾学 東京化学同人（1965）、(7) MOORE 新物理化学（上）（1965）、(8) 化学反応の速度論的研究法（上）鍵谷勤 化学同人（1971）