	固体触媒反応速度式の新規作成法 (その1) 不思議現象の解明を中心とする方法論 の概要 SCE-NET 環境研究会 河合治之	R-104 発行日： 2025 年 7 月 19 日
---	--	--

I. 序

筆者の経験と伝聞では企業での固体触媒反応速度式は（あまり広くない範囲の）実験データを数式にただけのもの（例は指数型の速度式）が多く、（本来はあるべき姿とされる）まず反応機構を想定しそれらから導出された例は稀である。さらに反応速度式は前者で可とする風潮すら感じられる。前者は実験範囲外のシミュレーションには適用できないにもかかわらずこれを用いたシミュレーションも行われがちである。

一方、後者のための現在ある方法論（HOUGEN-WATSON の取り扱い）では想定された反応機構を反応速度式に変換するためには機構を構成する素反応ごとに律速段階を想定せねばならず数式処理と結果との照合に大きな煩雑さが伴う。さらに現象に適合する機構に到達するためには思考実験とも言える数回の修正を通常は必要とするが、そのたびに同じ回数の照合が必要となりその煩雑さのため敬遠されがちとなる。これに加えて複数の律速段階が存在すべき課題に遭遇した場合は対処不可能となる。

本方法論は現状の方法論のこれらの問題点を解決し、広範囲のシミュレーションと予測を可能とすることを目的とする。数式処理の手段として行列演算と化学ポテンシャル式の活用が必須でありその演習問題としても好適と考えている。

問題点とその解決策・効果の具体例を説明するため各種の具体的反応を取り上げているが、それらの反応以外にも類似の反応全般に適用できるものである。具体例に伴う不思議現象を矛盾なく説明できるものとして新規の反応機構をいくつか提唱している。反応機構は速度論のみでは決定できず、他の方法で立証されるまではこれらの反応機構の学問的価値は乏しいが、方法論そのものは工業的な実用性の高いものとする。以下に考え方、手順、数式処理、効果について概要を記す。

II. 本方法論の基礎となる考え方

(0) 速度式は反応機構から導出されたものでなければならない。

(1) 反応機構から導出する場合の従来の方法論の概略と問題点

（ HOUGEN and WATSON の取り扱い ＋ 律速段階近似法 ）

① 反応機構を構成する各素反応の速度 （反応速度はRが一般的だがここではv）

（正反応の速度）－（逆反応の速度）＝（反応速度：v）

② 定常状態においては反応前後で触媒組成の変化はないので各素反応のvは等しい。

③ 触媒表面への吸着は LANGMUIR 式によるものとする。

これらを連立方程式にして v を求めるのだが演算があまりにも煩雑である、それゆえ全体の反応速度は各素反応のうち律速素反応と仮定した一つの素反応速度のみで定まり他は平衡にあるとして計算し実験結果と照合して律速段階と速度式を定める（※1）。

律速段階の存在は確からしい（※2）が、上記方法では想定した機構について素反応と同数の速度式が出てしまい煩雑さは解消されない。簡単な反応でも例えば $P1+P2 \rightarrow P3+P4$ の反応で LANGMUIR-HINSHELLWOOD 機構を想定した場合は少なくとも5つの速度式を得ることになる（※3）。これは触媒表面反応を1段階に想定した場合であり、反応機構をより詳細に想定するため4段階とすると8つの速度式となる。これをひとつずつ実験結果と照合し、合致するものが無ければ反応機構を修正し各速度式を再度照合することになる。実際問題としてすべての実験結果を満足する機構に辿りつくのは至難となるであろう。（※：参考文献）。

（2）今回の方法（名付けて線形近似法）

最初から律速段階を仮定するのはやめ、連立方程式を解く過程で v の高次項は省略できる（1次近似：線形近似）とすればすべての素反応を含む速度式を導出でき1機構1速度式となる。律速段階近似は律速段階以外の式は $v = 0$ と仮定するので0次近似である。0次近似が多くの場合成立するので1次近似の成立は問題ないと考える。これにより反応機構を修正するための思考実験が可能になり、各種の実験結果（圧力、 SV 、原料組成、温度、副生物挙動）すべてに適合する機構に辿りつき易くなる。例えば実験結果が「圧力は高いほど速度が低下する」であれば、想定される各種の機構の中で、そのような圧力依存性を示す式と機構のみが残ることになる。また実験データから速度式を構成する諸定数を算出する過程（最小二乗法）で、諸定数の中の素反応を代表する値が律速段階を除いて0となるので律速段階も自動的に定まる（後述のV-2、※10）。

III. 主張と手順の概要

- (1) 実験データをまとめただけの速度式でシミュレーションを行う際は各変数の関係性を把握した上で行い、推算は実験範囲内に限定せよ。
- (2) 速度式作製の前に関連文献や情報の収集等を十分に行った上で反応機構を想定せよ。特に表面反応の機構を重視せよ。
- (3) 反応機構を反応速度式に変換する方法として、最初に律速段階を想定するのではなくすべての素反応の関係式を連立方程式として作成せよ。
- (4) その連立方程式から速度式を導出するに際の手段として ①行列演算、あるいは②化学ポテンシャルの関係式からの演算を用いよ（①、②は本方法論の支柱）。②の方

が計算は簡易だが限界もある。①は行列演算の良い練習にもなる。計算ミス防止のためにも両方法を並行して行え。

- (5) 反応機構はその反応の不思議現象を説明できることが必要不可欠。達成できるまで繰り返し修正せよ。この過程で新しいアイデアが浮かぶこともある。
- (6) 固体触媒が関係する機構の想定には複数の量論式によるルートの存在を疑え。特に逐次反応で分子構造から複数の吸着型が推測される場合はその可能性がある。
- (7) 主反応と副反応の機構を同時に迫らせよ。特に併発反応では副反応の低減アイデアに繋がる可能性がある。不思議現象に気づく助けにもなる。副反応の速度式には複数の律速段階が現れる場合があるが本方法論では対処可能である、(その2)で記述。
- (8) 事業開始時には未達であってもやむを得ないが、開始後数年以内には上記レベルの反応機構・速度式の確立を指示・指導せよ。
- (9) 上記速度式を⑩運転管理、①増強・増産、②コストダウン、③安全、④品質改善等の具体的課題に活用せよ。
- (10) この速度式を用いて企業でなければ得られない技術データ(触媒寿命の直接データ)を普遍定数の経時変化等の良質なもので蓄積し、運転条件等の最適化の資とせよ。
- (11) 国は科学立国対策の一環として、それらのデータの査定・買い取り・公開システムを構築するべきと考える。(その2)で記述。

IV. 反応機構から速度式を導出する演算方法概要

IV-1. 線形代数を用いる方法

連立方程式を行列演算で解く場合の常套手段である CRAMER の式はその定数の中に変数を含んでいても CRAMER の式を導く過程から考えて問題ない。連立方程式を形式的に行列形式で表せればよい。それゆえ素反応からの式を工夫して行列形式とし、CRAMER の式を用いてまず $V =$ の形で表す(工夫の詳細は紙数の制約上割愛)。

$$\text{次いで行列式の性質を用いて } v = \frac{\begin{pmatrix} \quad \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \quad \end{pmatrix} * v}{\begin{pmatrix} \quad \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \quad \end{pmatrix} * v} \text{ を導く。 } v \text{ の高次}$$

項は省略できる近似により v の式が容易に求まり、圧力(P)、原料組成(m)などの影響の俯瞰がすぐに可能になる。

表面反応機構を精密化して行列の要素が大きくなる場合でも、触媒反応機構を構成する素反応からの式の対称性は大きくなるのが普通であり $\begin{bmatrix} A & 0 \\ C & B \end{bmatrix} = |A| * |B|$

のような行列演算の手法が使えるので何とか対応できる。

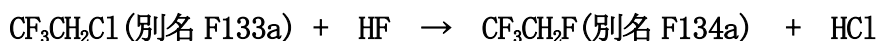
IV-2. 化学ポテンシャルを用いる方法

反応機構を構成する各素反応の速度式の中にその式の熱力学的反応駆動力：**A**（原系と生成系の化学ポテンシャルの差の負数）を含ませるように式を変形し、速度の高次項は省略して演算すると行列演算よりも簡単に速度式が導出できることを新たに見出した。 v の高次項を省略できるので $\frac{1}{(1-v)} \cong 1 + v$ などを利用する。この方法は**A**の加成性から予測できることでもある。IV-1、IV-2、と同じ結果となる。素反応数と未知数との関係で行列演算でしか対応できない場合もあるが計算ミス防止のためにも式の導出は両方法で行うべきである。

V. 具体的な反応（特に不思議現象解明への）適用例

反応機構は反応の不思議現象を矛盾なく説明できるものであることが必須との観点から、不思議現象の解析例を重点的に記す。

V-1. ハロゲン交換反応(オゾン層無害フロン F134a 合成反応)



一時期は商業的にも重要な反応であった。この反応の不思議現象として反応圧力が高いほど反応速度が低下する現象が複数の企業からの特許に記載されている（※4、※5）。この現象の理由については記載されておらず解明の有無は不明である。

前述の方法で反応機構・速度式・それらが示すパターンがこの現象に適合するかの照合を繰り返し、矛盾のない機構（仮説）と速度式に到達した。その概要と結果を下記に示す。

- ① この反応の触媒作用には酸性点と塩基性点の2つの活性点が必要であり、この両点の協働で反応が進行する。
- ② この両点はともに原料の HF、生成物の HCl による阻害を受ける。
- ③ 上記の作用を上記IVで記述の方法で速度式に織り込むと v の式の分子は圧力に対して2次、分母は3次式となる。すなわち圧力増加に伴い速度は減少する。
- ④ 特許（※5）記載の選択率への影響も矛盾なく説明される。

V-2. CO₂ からの CH₃OH 合成反応（CCU の基礎反応）

- (1) CO₂/CO 混合ガスからの CH₃OH 合成反応は CO₂ がほとんど無いと速度もほとんどゼロ、しかし CO₂ の増加に伴い速度は減少していく不思議現象が認められた（※6）。
- (2) 各種の文献（※7、※8、※9）を突き合わせ、不思議現象を説明し得る機構を組み立て、前述の方法で速度式と諸定数を定めた。

- (3) その反応の特徴を織り込んだ反応機構の考察から、次の考えで当該反応の反応器について新しいアイデアが生じた。
- ① 反応生成物の大きな阻害作用と原料濃度減少から反応器後半の速度は激減する。
 - ② この反応器はボイラーを兼ねるので冷却材は沸騰水、反応器全体で冷却材の温度は等しくならざるを得ない。
 - ③ 従って温度分布は大きくなるがこの触媒はその組成から推測されるように許容される上限温度が低く通常が多管式熱交換器型では①を受け入れるしかない。
- これらから反応器後半部分の有効活用を図るため供給する原料を分散供給するアイデアが浮かぶ、触媒層内長手方向に分散器を設置すれば良い。
- (4) 筆者は上記の考えで分散供給対応の反応器を考案・設計し本方法による反応速度式を用いてのシミュレーションにより実施例等を算出し特許を出願した（※10）。

V-3. 化学量論式複数反応への適用

(1) ナイロン原料（シクロヘキセン）合成反応

6,6 ナイロン、6 ナイロンの原料はベンゼンの完全水素化によるシクロヘキサンから合成される。この水素化反応を中間体のシクロヘキセンで止めることができれば後工程が極めて容易になり、省資源、省エネルギー、環境負荷低減に大きく寄与する。

触媒や反応条件の工夫によりこの製法の実用化に成功した会社によれば、現在ナイロンの原料製造のための新規設備はこの方法がほとんど採用されている（※11）。

当該方法のポイントはベンゼンの水素化反応においてシクロヘキセンを経由して段階的に水素化される通常考えられる反応ルートの他に、ベンゼンからシクロヘキサンまで一気に水素化されるルートの存在を実験データから予測し、同位体を用いた実験で確認し、後者の反応ルートの抑制法を開発した箇所と思われる（※12）。

この2つの反応ルートの生成理由と機構については言及されていない。一種の不思議現象であり本方法論による推測を試みた。

原料（ベンゼン）と最終生成物（シクロヘキサン）が同じで複数の反応ルートが存在する場合2つの反応機構が想定し得る。1つは通常の過程の他に中間体（この場合シクロヘキセン吸着体）の一部が脱離せずにそのままシクロヘキサン吸着体に水素化される速度を加えるルート、もう1つはベンゼンの吸着体が2種類（単座吸着と多座吸着）あり、多座吸着は完全に水素化されるまで脱離しないと仮定するルートである。本方法論により導かれる速度式が（※12）記載の実験式に適合するのは後者である。従って後者のルートが採用される。触媒表面ではなく Si 表面ではあるが、ベンゼンの2種類の吸着種が I R（赤外吸収分光法）で観測されていることが一つの傍証となるとと思われる（※13）。

(2) ハロゲン逐次交換反応 (分子構造から多座吸着の可能性のある別の例)



上記反応は冷媒製造として各種の特許が出願されている (※14)。プロセス設計のため精度の良い速度式が必要と思われるが (1) と同じく F123 には分子構造から多座吸着の可能性があり反応機構および速度式にもそれを反映したものにしておく必要がある。多座吸着が無ければそれを表す反応の定数がゼロになるだけと予想される。

VI. 線形近似法概観 (五重塔との比喩：続編のその2、その3も参照)

基礎は反応機構、基礎の風鎮は実験データと文献調査、心柱は線形近似と LANGMUIR 型の吸着、1 階部分は反応速度式で 4 本の隅柱は線形代数、化学ポテンシャル、不思議現象解明、主副反応の同時追究、2 階部分は反応器設計で柱はルンゲクッタ、伝熱計算、境界条件、流動状態推算、3 階は反応系設計、4 階は最適条件と良質な触媒活性変化データと解析、5 階は触媒改善へのデータ提供などに比喩できると思われる。

VII. 参考文献 (本文中の※は省略)

- (1) O. A. HOUGEN and K. H. WATSON “Chemical Process Principles Part III” 1947
- (2) “化学反応と反応器設計” 富永博夫他監修 丸善 (株) p, 34
- (3) 化工便覧 (第 5 版) p, 192
- (4) 特開平 4-346943
- (5) 特開平 6-298682
- (6) K. KLIER et al. J. of Catalysis 74, 343-360 (1982)
- グラフは K. M. Vanden Bussche et al. J. of Catalysis 106, 1-10 (1996)
- (7) 斎藤正弘 触媒 Vol130, No8, 485 (1993)
- (8) 藤田進一郎 theses (doctoral) 北海道大学 1995
- (9) M. TAKAGAWA et al. J. of Catalysis 107, 161-172 (1987)
- (10) 特開 2023-134125
- (11) 触媒懇談会ニュース No. 70 (2014) 永原肇 (旭化成)
- (12) 福岡陽平他 日本化学会誌, (11), 1223-1239 (1990)
- (13) 渡辺隼人他、表面科学、Vol124, No2, 98~104 (2003)
- (14) 特願平 10-540905、特開平 10-7603、特願平 1-501062