

目 次

はじめに i

I. 触媒の分子設計——活性サイトの設計と活性発現機構

1. 金属触媒の設計と触媒作用 紫藤貴文, 岩澤康裕... 3
 1. 活性点とターンオーバー頻度 3
 - 2.1. 金属単結晶表面の反応 8
 - 2.2. 担持金属触媒の表面 9
 3. 金属触媒作用の修飾 12
 - 文献 15
2. 遷移金属酸化物触媒の活性種構造——高分散化の効果 吉田郷弘... 17
 1. 構造解析の手段 18
 2. 担体効果 19
 3. 配位不飽和種の生成 19
 4. 担体成分との複合化 20
 5. 担体表面への錯体の固定化 21
 - 5.1. 配位子交換を利用した高分散酸化物触媒 21
 - 5.2. 静電的な相互作用を利用した高分散酸化物触媒 22
 - 文献 24
3. 結晶性複合酸化物(ヘテロポリ酸とペロプスカイト)をベースにした触媒設計 御園生誠... 25
 1. 固体触媒の原子・分子レベル設計——その必要性と可能性 25
 2. ヘテロポリ酸触媒 25
 - 2.1. 固体ヘテロポリ酸触媒の特徴 25
 - 2.2. 固体ヘテロポリ酸の酸塩基性質と酸触媒作用 27
 - 2.3. 固体ヘテロポリ酸の酸化還元性質と酸化触媒作用 30
 - 2.4. 複合型ヘテロポリ酸触媒の可能性 31
 3. ペロプスカイト触媒 32
 - 3.1. ペロプスカイト触媒の特徴と設計戦略 32
 - 3.2. ペロプスカイト触媒の課題 33
 4. 結言 33
 - 文献 33

4. ゼオライトにおける酸性の発現と触媒作用……………小野嘉夫…35
1. ゼオライトの種類と構造 35
 2. ゼオライトにおける酸性とその制御 37
 - 2.1. 赤外吸収スペクトル 38
 - 2.2. 昇温脱離スペクトル 38
 - 2.3. マイクロカロリーメトリーによる吸着熱の測定 39
 - 2.4. ^1H MAS NMR 39
 - 2.5. 理論計算にみる固体酸性 41
 3. カルボカチオンの生成と性質 42
文献 44
5. 固体塩基触媒の開発と触媒作用……………服部 英…46
1. 固体塩基の種類と塩基性発現 46
 2. 塩基性の測定 47
 3. 触媒作用 48
 - 3.1. オレフィンの2重結合移行 49
 - 3.2. 脱水素と脱水 50
 - 3.3. 水素化 50
 - 3.4. アミノ化 51
 - 3.5. Meerwein-Ponndorf-Verley還元 51
 - 3.6. アルキル化 51
 - 3.7. アルドール付加・縮合 52
 - 3.8. Tishchenko反応, Michael付加, シアノエチレーション 52
 - 文献 52
6. メソポーラスマテリアルを用いた触媒設計……………木村辰雄, 黒田一幸…53
1. メソポーラスマテリアルの合成(触媒調製) 53
 - 1.1. シリカ骨格への金属の導入 54
 - 1.2. メソ孔内への触媒担持 54
 2. 触媒反応への応用 55
 - 2.1. 炭化水素の分解と水素化 55
 - 2.2. 不飽和炭化水素の重合反応 58
 - 2.3. 芳香族炭化水素のアルキル化反応 58
 - 2.4. 炭化水素などの酸化反応 59
 - 2.5. 酸化還元反応 60
 - 文献 62
7. 高性能深度脱硫触媒の開発と水素化脱硫反応機構の解析……………石原 篤, 加部利明…66
1. 軽油の分析と深度脱硫反応 67
文献 72
 2. 難脱硫性化合物の脱硫反応機構の解析 69
8. ゼオライト細孔内反応の分子反応工学—— NO_x 選択還元を例として……………薩摩 篤, 服部 忠…74
1. ゼオライト細孔内での分子の拡散 75
 - 1.1. 細孔構造と拡散速度 75
 - 1.2. ゼオライト細孔内での拡散挙動 76
 - 1.3. 細孔内における拡散と反応 78
 2. NO 選択還元におけるゼオライト細孔内拡散の効果 80
 - 2.1. 交換イオン種の効果 80
 - 2.2. 吸着と拡散抵抗 81
 - 文献 84

☒トピックス

省エネ型アンモニア合成プロセス用ルテニウム触媒の開発と活性サイト設計

.....秋鹿研一...86

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1. アンモニア合成反応の機構と触媒作用
86 | 3. ルテニウムにおける電子供与効果 87 |
| 2. 鉄とルテニウムの触媒性能の違い 86 | 4. ルテニウムにおける水素毒効果 88
文献 89 |

II. 特殊反応場と触媒設計——触媒機能の複合化と新機能発現機構

1. 触媒機能の複合化による触媒設計——高機能 NO_x 除去触媒の開発研究を例として

.....菊池英一, 小倉 賢...93

- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| 1. NO _x 除去触媒の進展 94 | 4. ゼオライト担体の効果 100 |
| 2. 炭化水素 SCR の反応機構 95 | 文献 102 |
| 3. 2元機能触媒の設計 96 | |

2. 超臨界条件下の触媒反応

.....幸田清一郎, 瀬川幸一...104

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| 1. 超臨界状態の特徴と触媒反応 104 | 3. 超臨界水酸化反応に対する触媒効果 107 |
| 2. 超臨界流体中の不均一触媒反応とその解析 105 | 4. 超臨界二酸化炭素中の触媒反応 109
文献 111 |

3. ゼオライト触媒の形状選択性とその設計

.....八嶋建明...112

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. 形状選択性を向上させる修飾法 112 | 2. 高度に形状選択性を示す触媒の設計 117 |
| 1.1. 細孔径制御 112 | 文献 119 |
| 1.2. 固体酸性制御 114 | |

4. メタロシリケート触媒の設計と触媒反応

.....辰巳 敬...120

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 1. メタロシリケートの合成と構造 120 | 2.3. 液相酸化反応活性を支配する因子 126 |
| 1.1. メタロシリケート生成の要件 120 | 2.4. メタロシリケートによる気相酸化反応 127 |
| 1.2. メタロシリケートの合成 121 | 2.5. メタロシリケートによるその他の触媒反応 127 |
| 1.3. メタロシリケートの構造 123 | 文献 128 |
| 2. メタロシリケートの触媒作用 124 | |
| 2.1. TS-1, TS-2 による酸化反応 124 | |
| 2.2. その他のチタノシリケートとバナドシリケートによる酸化反応 125 | |

5. 反応分離膜を応用した選択的触媒反応大塚 潔...131
1. 触媒反応に応用される分離膜 131
 2. 水素透過膜を応用した選択的触媒反応 132
 - 2.1. 水素分子の活性化による選択水素化反応 132
 - 2.2. 反応物と触媒分離による選択合成 134
 - 2.3. 水素分離による転化率の促進 135
 - 2.4. H_2-O_2 電池を応用した高難度選択酸化 137
 - 2.5. H_2O 電解を応用したアルケンのエポキシ化 138
 3. 酸素透過膜を応用した選択酸化反応 139
 - 3.1. NEMCA 効果 140
 - 3.2. メタンの酸化カップリングへの応用 140
 - 3.3. アルケンの部分酸化 141
 - 3.4. 混合伝導体の応用 142
- 文献 142
6. 太陽光・可視光の有効利用を目指した第2世代の酸化チタン光触媒安保正一, 竹内雅人...144
1. 光触媒の活性を支配する因子 145
 2. 酸化チタン光触媒の環境浄化への実用 146
 - 2.1. 有害物を含む汚染水の無害化・清浄化 146
 - 2.2. 窒素酸化物(NO_x)の分解除去 147
 - 2.3. 悪臭物質の分解除去・防汚 147
 3. 太陽光・可視光で作動する酸化チタン光触媒の開発 148
 - 3.1. 可視光で機能する光触媒(光触媒の可視光化)の意義 148
 - 3.2. 金属イオン注入法による酸化チタン光触媒の可視光化 149
 - 3.3. 高分散酸化チタン光触媒の可視光化 152
 - 3.4. 薄膜状酸化チタン光触媒の可視光化 152
 4. 今後への展開 153
- 文献 154
7. 層状構造の光触媒の設計と水の光分解原 亨和, 堂免一成...155
1. ニオブ系, チタン系層状光触媒による水の全分解 155
 2. $KCa_2Nb_3O_{10}$ 層間架橋体による水の全分解 159
- 文献 161
- ☒トピックス
- 環境触媒設計へのコンピューター利用遠藤 明, 久保百司, 宮本 明...162
1. NO_x 選択還元用イオン交換ゼオライト触媒の被毒の予測 162
 2. 担持金属触媒設計支援 163
- 文献 164
- シリカの化学蒸着によるゼオライト細孔入口径制御丹羽 幹...165
1. オクタン異性体の選択的分解 165
 2. パラキシレンの選択的合成 166
- 文献 167

III. 環境調和型触媒反応系の開発

1. 新規 NO_x 除去触媒の活性制御因子 岩本正和...171
1. 排ガス対策研究の最近の動向 171
 - 1.1. ススの問題はどうか 171
 - 1.2. 現行の NO_x 除去技術とその問題点 171
 - 1.3. 新しい NO_x 除去法の開発 172
 2. SCR-HC 反応の特性 172
 3. 還元剤無添加系 173
 - 3.1. Cu-MFI 触媒の改良の試み 173
 - 3.2. 種々の触媒系の検討 174
 4. 還元剤添加系 175
 - 4.1. 吸蔵還元法 175
 - 4.2. ディーゼル排ガス処理のための 2 段触媒法 176
- 文献 177
2. NO_x 除去 SAPO 触媒の開発 滝田祐作...180
1. 耐熱性多孔質触媒材料としての SAPO 180
 2. SAPO の NO_x 選択還元への応用 181
 3. 水蒸気, SO₂ の添加効果 182
 4. Cu-SAPO-34 における Cu の酸化還元状態 183
 5. MeAPSO-34 による NO_x の選択還元 186
- 文献 188
3. 二酸化炭素からのメタノール合成——反応機構と触媒 竹澤暢恒, 藤田進一郎...189
1. 反応機構 189
 2. 担体の役割 191
 3. CO₂ からのメタノール合成と CO からのメタノール合成の違い 192
 4. Cu/ZnO 系以外の触媒 193
- 文献 194
4. 炭素酸化物の高速選択的接触変換 乾 智行...196
1. 二酸化炭素の接触水素化と生成物 197
 2. 二酸化炭素を水素化するための水素の超高速合成 198
 3. 二酸化炭素の超高速メタン化 199
 4. 二酸化炭素の高速メタノール化 199
 5. 二酸化炭素からの効率的エタノール合成 200
 6. 直列 2 段反応器による炭素酸化物からの効率的ガソリン合成 203
- 文献 203
5. 光触媒による環境大気中低濃度窒素酸化物の除去 竹内浩士...205
1. 大気浄化——環境側からのアプローチ 205
 - 1.1. 大気浄化の要件 205
 - 1.2. 低濃度窒素酸化物の特性 205
 - 1.3. エネルギーおよび費用対効果の問題 206
 2. これまでに提案された浄化技術 206
 - 2.1. パッシブシステム 206
 - 2.2. アクティブシステム 207
 3. 光触媒による大気浄化 208
 4. 大気浄化材料の作製 209
 5. 大気浄化材料の性能 210

- 5.1. 実験室における性能評価 210
- 5.2. 汚染地域における性能 211
- 5.3. 光触媒によるアクティブ浄化 212

- 6. 大気浄化技術の将来展望 213
- 文献 213

☒トピックス

半導体光触媒による二酸化炭素の還元固定……………和田雄二, 村越 敬, 柳田祥三…215

- 1. 光触媒と二酸化炭素還元 215
- 2. 半導体光触媒作用の考え方 215
- 3. 金属硫化物の光触媒作用 216
 - 3.1. ナノサイズ超微結晶の安定化と量子サイズ効果の発現 216
 - 3.2. 表面欠陥サイトと光触媒作用 217
- 4. 有機化合物への CO₂ 還元固定 217
- 文献 218

索引……………223

著者紹介……………219