

序

本書は、触媒学会創立 50 周年記念事業の一環として、触媒学会の総力を挙げて企画・編集し、刊行するものである。触媒学会では、50 周年記念出版を行うにあたり、賛助会員企業に対して、どのような書物の出版が望まれるかのアンケート調査を行った。その結果、1967 年に発刊され絶版になっていた「元素別触媒便覧（触媒工学講座第 10 巻）」に類する便覧の書物の出版を望んでいることがわかった。理事会にて個人会員の意見もあわせて検討し、全く新たな編集方針により構成、内容を全面改訂して、「触媒便覧」を刊行することにした。

触媒は、環境、エネルギー、資源という地球規模の 3 大課題を解決するための鍵物質・機能材料として、また、化成品、ポリマー、医薬、農業など精密有機合成を可能にし、あるいは情報（機能素子）、バイオ（タンパク質、酵素、遺伝子など）、安全・安心などに資する物質・材料として、文化的で持続的な人類社会の発展を実現するため、触媒の研究・開発は、現代および今後の科学技術が取り組むべき中心課題の 1 つである。しかし、触媒に求められる社会的・産業的要請あるいは研究課題はますます高度で厳しく、複合的であり学際的でもあって、それに対応する触媒科学も従来の触媒化学単独での発展というよりも境界領域、融合領域の発展とあいまって複合的に推進されると思われる。新フロンティアとしての触媒科学・技術の発展が望まれる。今後も、触媒・触媒反応は、人類社会に必要な物質・材料を提供し、環境・エネルギー問題解決とも関連して、人類社会の持続的発展を保証する鍵物質・鍵反応であることはまちがいない。

要請される革新的触媒・触媒プロセスの発見・開発には、これまでの蓄積された知識と方法論の最大限の理解と利用が必須であると同時に、新しいアイデアが必要である。しかし、10 年前とは隔絶の感がする表面科学や計算科学の進歩、触媒合成法・調製法の開拓、触媒反応の開発、プロセス工学の進展、環境・エネルギーなど、広範な研究対象への展開、扱う触媒の種類の多様化と深化などが進み、触媒の専門家でも自身の専門から少し離れた触媒や反応、あるいは手法や解析法を理解し、その知識・技術を利用することは容易ではないし、ヒントを得ることもむずかしい。むしろ全く対応できないことも多い。このような状況で、触媒・触媒反応に関する知識を、簡単にしかも的確な情報として手に入れることができる書物が望まれるのは当然である。

本書は、上記の観点より、Ⅰ基礎編、Ⅱ解析編、Ⅲ触媒編、Ⅳ反応編の 4 編を解説編として、さらに、Ⅴ資料編を設け、便覧の特長を生かしつつ、触媒の基礎的・工学的知識、解析法、触媒の構造と性質、反応機構、触媒調製法、多様な反応プロセスの操作などが理解でき容易に利用できるようになっている。全体を通して、確立されたものだけでなく最近の課題にも対応できるようにし、最新の学術および科学技術を含め、実社会に必要な最

編集委員一覧

(五十音順)

委員長

小野 嘉夫 東京工業大学名誉教授

御園生 誠 東京大学名誉教授

副委員長

岩澤 康裕 東京大学

委員 (*印：幹事)

朝倉 清高 北海道大学

稲永 純二 九州大学

岩本 正和 東京工業大学

*上田 渉 北海道大学

江口 浩一 京都大学

*小澤 文幸 京都大学

*瀬戸山 亨 (株)三菱化学科学技術研究
センター

*辰巳 敬 東京工業大学

出口 隆 触媒学会

寺岡 靖剛 九州大学

*堂免 一成 東京大学

*春田 正毅 首都大学東京

水野 哲孝 東京大学

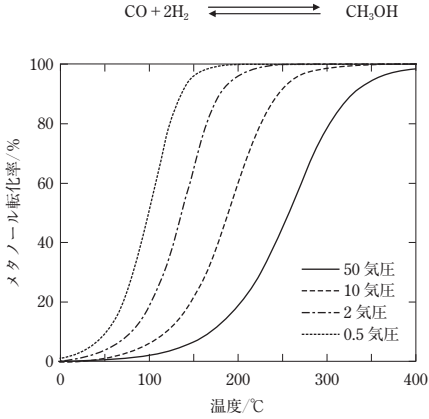


図 1.1 メタノールの合成と分解の平衡転化率の温度と圧力依存性. [産業技術総合研究所 櫻井宏昭博士作成]

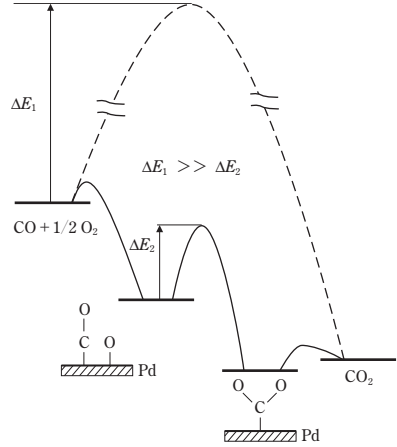
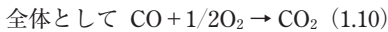
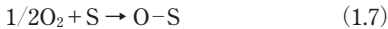


図 1.2 無触媒 (点線), パラジウム触媒 (実線) 上での一酸化炭素と酸素との反応のエネルギー状態図. [山下弘巳ほか, 触媒・光触媒の科学入門, p.2, 講談社 (2006)]

$$\begin{aligned}
 -\Delta rG^0 &= RT \ln K \\
 -\Delta rG^0 &= RT \ln \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

となる。平衡定数 K の値は、 200°C 以上になると 10^{-2} 以下となり、すなわち反応は実質上左側に進行する。

実際の反応は、複数の素反応過程を経て進行する。最も単純な反応である CO 酸化でも、固体触媒上では、次の素反応を経由して進行すると考えられる。



このうち最も遅い素反応の速度が、反応全

体の速度となる。また、それぞれの素反応過程の速度は、その量論式に沿った反応次数で表わされる。すなわち、(1.8) の素反応過程が律速である場合、その速度式は (1.11) 式で表わされるが、これが反応全体の速度とほぼ一致する。

$$\text{rate} = k[\text{CO-S}][\text{O-S}] \quad (1.11)$$

表面吸着種の濃度 $[\text{CO-S}]$, $[\text{O-S}]$ は、触媒表面での吸着平衡を想定すれば、 CO と O_2 の気相濃度 (分圧) との関係式で表わされるので、最終的に $[\text{CO}]$ と $[\text{O}_2]$ の分圧で反応全体の速度が表現される。

図 1.2 は、触媒を使用しない場合とパラジウム触媒を用いた場合の CO 酸化経路のエネルギー状態図である¹⁾。触媒がないと反応の障壁が非常に高いが、パラジウム触媒があるといくつかの素反応に分かれ、しかもそれぞれの素反応の反応障壁が小さくなるので、全体の反応が進行しやすくなる。

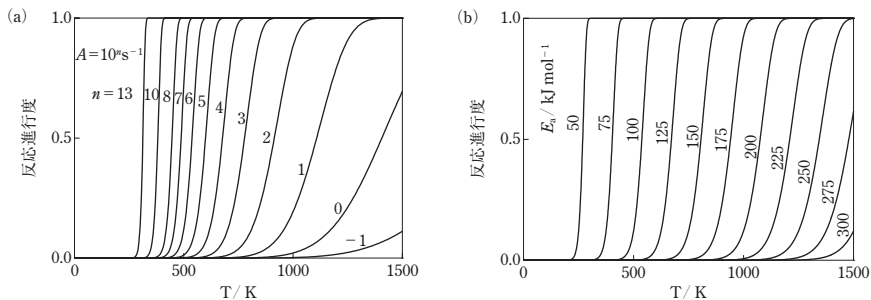


図 2.7 反応進行度の温度依存性 (反応時間 1 時間における 1 次反応の進行度). (a) 活性化エネルギー一定 ($E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) で頻度因子を変化させた場合. (b) 頻度因子一定 ($A = 10^6 \text{ s}^{-1}$) で活性化エネルギーを変化させた場合.

階反応の全体としての速度である。実験的に得られる複合反応の速度定数を見かけの速度定数 (2.3 節) といい、その温度依存性をもとに得られる活性化エネルギーを見かけの活性化エネルギー (apparent activation energy) という。見かけの活性化エネルギーは、複合反応の反応系のエネルギーと律速段階の素反応における活性錯体のエネルギーとの差に相当すると考えられる。

アレニウス式は、そもそも有限の温度範囲で成立する法則であるが、温度範囲を広げると直線関係からはずれてくる現象も、実際に多く見だされている。このような直線関係からのずれや折れ曲がりが見られる場合は、温度に依存した①反応経路の変化、②律速段階の変化、③触媒の状態変化 (相転移など)、のいずれかが存在すると解釈される。このほかに実際には、④副

反応の消長 (選択性の変化)、に注意する必要がある。温度変化に伴って選択性が大きく変化する場合には、目的とする反応の速度だけを分離して議論する必要が生じる。温度を上げていくと逆反応が無視できなくなる場合もある。

触媒反応における多段階過程で特に注意が必要なのは、物質移動律速についてである。触媒反応の中でも発熱の大きな反応は非常に速い場合が多く、このような場合に物質移動が律速になることが多い。たとえば固体触媒による反応の温度依存性において、高温側でアレニウスプロットの傾きが寝る現象がしばしば観察される。これは、境界拡散や粒子内拡散 (2.1.2.B 項) が律速になるためであり、活性化エネルギーは前者では約 20 kJ mol^{-1} 以下、後者では真の活性化エネルギーの約 $1/2$ となる。

2.5 ターンオーバー数, ターンオーバー頻度

触媒の活性を表す指標として、通常、触媒量 (モル数, 重量, 表面積, 体積) あたりの反応速度 (比速度) や反応速度定数が用いられる。しかし、触媒の活性点の数を特定することができれば、活性点あたりの指標、すなわちターンオーバー数 (turnover number, TON) やターンオーバー頻度 (turnover frequency, TOF) を用いるほう

が、触媒活性点のもつ固有の触媒能を評価するのに適している。

2.5.1 ターンオーバー数

触媒反応において、1つの活性点が平均何回反応に寄与したかを表す数である。一定の反応時間における反応分子数を、触媒活性点数で割り算することで得られる

6

触媒反応工学

6.1 反応装置の分類

反応装置はその形状から、図 6.1 に示すように槽型と管型に大別される。また操作法からは、回分式、流通式と半回分式に分類される。

6.1.1 回分式操作、流通式操作、半回分式操作

回分式操作は、反応原料をすべて仕込んでから反応を開始し、適当な時間が経過した後、反応混合物を取り出す操作法である。回分式操作には槽型反応器が用いられる。流通式操作は、反応原料を連続的に反応器入り口に供給して反応器出口より生成物を連続的に取り出す操作法であり、槽型反応器および管型反応器が用いられる。半回分式操作は、反応原料の 1 成分（たとえば成分 B）を最初に槽型反応器に仕込んでおき、そこに別の原料成分（成分 A）を、連続的あるいは間欠的に流入させながら反応を進行させる操作法であり、成分 B については回分式であるが、成分 A に関し

ては流通式となる。

大量生産が要求される化学工業では、流通式操作が有利である。流通式操作では反応装置内で定常的に反応が進行するため、自動制御が容易で均一な製品が得られる。一方、製薬工業のように少量多品種の製品を製造するファインケミカル工業では、回分式操作あるいは半回分式操作が適している。また発酵工業では、長期間にわたり無菌操作が困難であるなどの理由から流通式操作の例は少ない。

6.1.2 反応装置の形状と装置内流れ

槽型反応器では、槽内の均質化と物質・熱移動の促進のため、通常は攪拌翼によって器内の反応流体が十分に混合され、反応物質の濃度と温度が器内で均一とみなせる。この反応器は、均一液相反応のほか、気液反応、気液固触媒反応、液液反応などの不均一反応にも用いられ、適用範囲が広い反応器である。槽型反応器を回分式操作

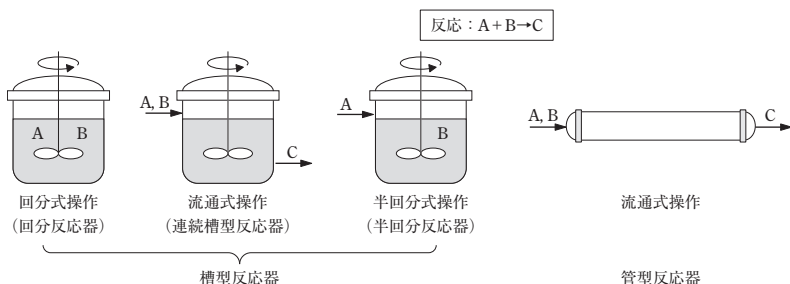


図 6.1 形状と操作法からの反応装置の分類。

説明されているので、詳細は省略する。

9.1.4 触媒反応段階

触媒反応段階については、活性、選択性、寿命の評価（いわゆる触媒活性試験）と、反応機構の解明につながる触媒活性点や反応中間体の解析に大別される。前者では、反応物、生成物の同定と濃度測定のためのガスクロマトグラフ、質量分析計、NMRなどの分析装置を、反応系や測定対象分子に応じて使い分ければよい。後者に対しては、反応結果と *ex-situ* 測定で得た情報から推定する例も多いが、実際に反応が進行している条件下での測定 (*in-situ* 測定) から、より直接的な情報が得られる。*in-situ* 測定では、赤外分光法 (IR) やラマン分光法を用いる吸着種の同定や、XAFSを用いる活性点や活性点を含む中間体の構造解析が最もよく用いられる (10.5節参照)。また、温度、雰囲気が制御可能なアタッチメントを用いた XRD では、触媒バルク構造の *in-situ* 測定が可能である。

触媒反応段階の解析ではないが、比較的単純で反応機構がよくわかっており、表面

表 9.3 代表的なモデル反応と得られる情報

モデル反応	得られる情報
H ₂ -D ₂ 交換反応	水素の解離、活性化能
¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₂ 交換反応	酸素の活性化能、表面酸素・バルク酸素の反応性
ブテン異性化反応	酸・塩基特性
クメン分解反応	酸性質 (強度、量)

特性に敏感な反応 (モデル反応) を用いて、触媒表面特性に関する情報を得る方法がある。代表的なモデル反応と得られる情報を表 9.3 にまとめる。これら以外にも、CO 酸化反応や NO 直接分解反応などの反応も表面酸化力などのテスト反応に用いられる。

9.1.5 解析法と得られる情報

9.1.1 ~ 4 では、触媒研究に必要な情報から、それに適した解析法を紹介、説明した。一方、その逆の分析法から得られる情報を理解しておくことも、研究を進めるうえで重要である。触媒研究者が多用する機器分析法を、この観点から表 9.4 にまとめる。

[寺岡靖剛・永長久寛]

表 9.4 代表的な機器分析と得られる情報

解析法	得られる情報など
X 線回折法 (XRD)	結晶構造 ピークの解析から結晶子径 (必ずしも粒子径ではない) や格子歪に関する情報が得られる 低角度側の散乱部分の解析からナノ粒子の平均粒子径が推定できる (X 線小角散乱: SAXS)
走査電子顕微鏡 (SEM) 透過電子顕微鏡 (TEM)	触媒粒子の形状、粒子径が直接観察できる EDX (エネルギー分散型 X 線分析: XRF の 1 つ) との併用により、SEM、TEM の観察オーダーでの局所元素分析が可能 TEM では、電子線回折によりナノ領域での構造解析が可能
走査トンネル顕微鏡 (STM) 原子間力顕微鏡 (AFM)	原子サイズの分解能をもち、原理的には原子、分子の直接観察が可能
紫外・可視分光法 (UV-vis)	d-d 遷移、金属と配位子間の電子遷移から、価数、配位構造、配位子場などの情報が得られる 固体のバンド間遷移 (吸収端) の解析からバンドギャップエネルギーが見積もれる
X 線吸収分光法 (XAFS)	X 線吸収端近傍構造 (XANES) の解析から、測定原子の電子状態、結合 (配位) している原子の種類、結合様式、配位構造に関する情報が得られる 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の解析から、測定原子の周囲の局所構造 (結合距離、配位数、構造の乱れ) に関する情報が得られる
赤外吸収分光法 (FTIR) ラマン分光法	分子等の結合や構造に関する情報が得られ、吸着種、反応中間体の同定、XRD で検出できない固体の構造の同定などが可能
核磁気共鳴法 (NMR)	溶液 NMR はおもに有機化合物の構造解析に、固体 NMR は測定対象原子の配位環境 (配位数、配位元素の種類など) の測定に用いられる

9.2.12 赤外分光法

A. 原理

赤外分光法 (IR) は代表的な振動分光法であり、分子などの結合や構造に関する直接的な情報が得られ、有機化合物の構造決定などに多用されている¹⁻⁴⁾。これは触媒表面に吸着した分子の同定や定量にも有用な手法である。現在では、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) が一般的であり、従来の分散型赤外分光光度計より感度がすぐれているため広く利用されている⁴⁾。FTIRでは、干渉計によって得られる干渉波をフーリエ変換して、全波数領域のスペクトルが同時に得られる。通常の FTIR では $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の領域の測定が可能である。高感度で高速の赤外光の検出には MCT (HgCdTe) などの半導体検出器が用いられる。

B. 特徴

IR は光子をプローブとする分析法であり、電子分光法のように試料を真空下におく必要がないために、気相存在下の触媒表面の *in-situ* 観察に適した手法である。触媒表面や固体表面の赤外分光観察においては、表面吸着分子の数はバルクの物質に比べると非常に少ないために、高感度な測定が要求される。IR は低波数領域では触媒自身の振動による吸収も強く、検出器の感度も低いことから、この領域のスペクトルの測定は困難である。また、FTIR の干渉計を高速スキャンすると、数十 ms でスペクトルを得ることもできる。さらに、FTIR を用いるステップスキャン法や分散型分光器を用いる時間分解赤外分光法では、ns から μs の時間領域で時間分解赤外スペクトルの測定が可能である。

C. 測定法

a. 透過法

粉体の触媒を薄いディスク状にプレス成型することによって、赤外線透過する触媒試料を作ることができる。また、粉体の触媒を CaF_2 などの赤外用窓材に薄く塗布しても同様な試料を作ることができる。この試料をセル内に設置し、所定の前処理をしたのちに、セル中に試料ガスを導入し触媒表面に吸着した分子の吸収スペクトルが測定できる。測定セルの一例を図1に示す。セルは標準的な分光光度計の試料室に設置される。光学系が簡便で感度の高い測定が

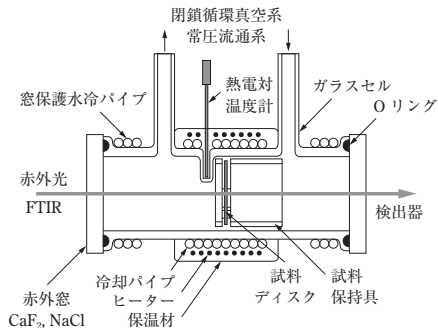


図1 透過法セルの模式図。

可能である。

透過吸収法では吸着分子数と透過赤外光の強度との間にはランベルト-ベールの法則が成り立つ。入射光量 I_0 と透過光量 I に対して $\log(I_0/I)$ は吸光度とよばれ、吸着種の量に比例する。これを縦軸にとれば、吸収ピークの面積強度から吸着分子の量を求めることができる。

b. 拡散反射法

拡散反射法は、粉体触媒試料に赤外光を照射し粉体粒子の透過や反射を繰り返すことによって試料から放出される拡散反射光を検出し、スペクトルを得る方法である。拡散反射光は広い方位角で放出されるため、立体角の大きい集光鏡が必要である。測定法の模式図を図2に示す。透過法においては吸光度が濃度に比例するが、拡散反射法においては縦軸が濃度に比例したスペクトルにするためには、クベルカームンク則に基づいた K-M 変数を縦軸にとる。

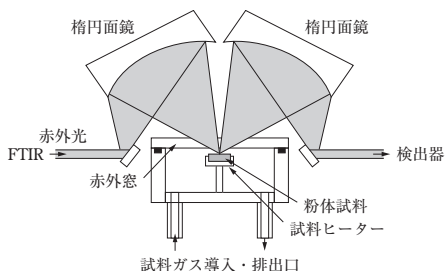


図2 拡散反射法の概要。

c. 反射吸収法

反射吸収法は、平滑金属表面に赤外光を大き

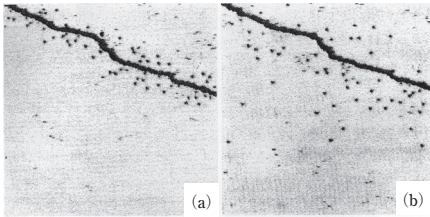


図 10.52 Ru(0001) 表面を NO (300 K, 0.1 L) に露出した後の 6 分後 (a) および 2 時間後 (b) の STM 像。

じた窒素原子がステップエッジ近傍に多数みられる。酸素は表面拡散が早いので、ステップから離れたところにも分散している。図 (b) は 2 時間後の結果であるが、窒素原子が表面拡散によってすでにステップエッジから離れていることがわかる。このステップエッジから窒素の距離について時間変化を追跡したのが、図の結果である。この結果から、窒素原子の拡散速度が求められた。また同時に、ステップエッジが NO 分子の解離サイトであることが示された。すなわち、Ru 表面の一部のサイトが NO 分子を解離させるのである。もし、解離に引き続いて窒素原子が Ru(0001) の平坦部 (テラス) で水素などと反応が起るとしたら、ステップエッジとテラスの両方が反応場所となる。このように実際の触媒反応では、別々の場所で反応が起ること

が数多くあると考えられる。

10.6.5 担体効果

SMSI (strong metal-support interaction) 効果とよばれる金属触媒の担体効果が、1970 年代ごろより研究されていた。たとえば Rh/TiO₂ 触媒において、水素還元によって活性が著しく劣化するが、酸化すると活性が回復するという現象がある。この機構に関して、Rh 微粒子表面を TiO_x 種が覆うというモデルが提出されていた。還元されやすい金属酸化物が微粒子となって金属触媒の表面を被覆するという挙動は、他の系でも考えられるが、その構造や挙動は原子レベルでは理解されていなかった。近年になって、Rh 表面の金属酸化物種が特異なユニットを作る現象が見いだされた⁸⁾。

図 10.53 に、酸化バナジウムを Rh(111) 表面に生成させたときの STM 像を示す。Rh(111) に原子状酸素を吸着させておきバナジウムを蒸着させると、図 10.53(a) に示すような二次元のバナジウム酸化物の島が生成する。その構造は V₁₃O₂₁ のユニットからなり、6(V₂O₃) + VO₃ という構造になっている。これを酸素分子で酸化すると、図 10.53(b), (c) に示すような、星形の酸化バナジウムのユニットが島から離脱してくる。この星形クラスターは、第一原理密

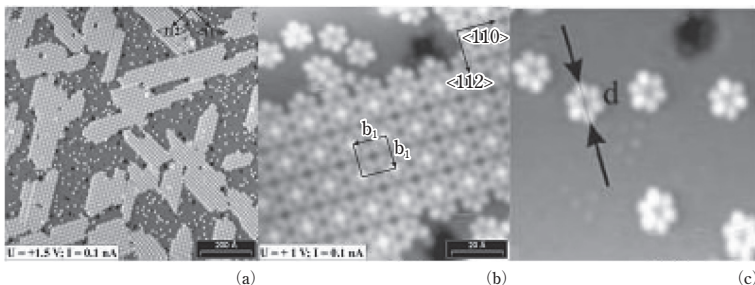


図 10.53 Rh(111) 表面に生成する酸化バナジウムの STM 像。(a) 二次元の V₁₃O₂₁ ユニットからなる島と星形クラスターが見える (150×150 nm²)、(b) より拡大した像 (20×20 nm²)、(c) 星形の像の 1 つが V₆O₁₂ に対応 (6.3×6.3 nm²)。

れている^{2~4)}が、標準的には高温での調製が一般的である(表 11.12)。特に高表面積材料や、過剰炭素が表面に存在しないような方法に興味をもたれている(表 11.13)。

C. 触媒作用

炭化物や窒化物の触媒作用については、最近のハイドロプロセッシングをはじめ多くの総説に紹介されている^{12~14)}。炭化物や窒化物は、水素移行反応を含む多様な反応

にすぐれた活性を示す。過去に、WC が白金類似の触媒活性を示すと報告されたため、炭化物、窒化物は多くの注目を集めた¹⁵⁾。この類似性は活性よりも選択性において顕著であり、概念は重要な指導原理となっている^{16,17)}。

340℃, 3.1 MPa, LHSV 5 h⁻¹におけるベンゾチオフェンおよびキノリンの同時水素化脱硫(HDN)、水素化脱窒素(HDN)反応については、統一的な評価がされてお

表 11.12 低表面積材料の調製

反応の種類	例
1. 金属と非金属の直接反応	
炭化物 $M + C \rightarrow MC$	Mo ₂ C, Mn ₂₃ C ₆ , TiC, TaC, NbC, W ₂ C-WC
窒化物 $M + 1/2N_2 \rightarrow MN$	TiN, VN, CrN
2. 金属酸化物と固体炭素の反応	
炭化物 $MO + 2C \rightarrow MC + CO$	ScC, YC, TiC, NbC, TaC, Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C, HfC
窒化物 $MO + C + 1/2N_2 \rightarrow MN + CO$	TiN, VN, CrN
3. 自己熱反応	
炭化物 $M + C \rightarrow MC$	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC
窒化物 $M + 1/2N_2 \rightarrow MN$	TiN, ZrN, BN, AlN, Si ₃ N ₄ , TaN

表 11.13 高表面積炭化物および窒化物の調製法

反応の種類	例
気固反応	
炭化物 $M + 2CO \rightarrow MC + CO_2$	Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C, Fe ₃ C, Co ₂ C
窒化物 $MO_x + NH_3 \rightarrow MN + H_2O$	TiN, ZrN, HfN, VN, W ₂ N
金属塩化物の分解	
炭化物 $MCl + H_xC_y \rightarrow MC + HCl + \dots$	TiC, TaC, HfC
窒化物 $MCl + N_2/H_2 \rightarrow MN + HCl$	TiN, VN, Re ₂ N, Fe ₄ N, Cu ₃ N
金属化合物の分解	
炭化物 $W(CO)_n + H_xC_y \rightarrow WC + H_2O + Co$	HfC, VC, WC
窒化物 $Ti(NR_2)_4 + NH_3 \rightarrow TiN + \dots$	TiN, Zr ₃ N ₄
昇温還元 (TPR)	
炭化物 $MoO_3 + CH_4 + H_2 \rightarrow Mo_2C$	Mo ₂ C, MoC _{1-x} , WC, WC _{1-x} , MoP
窒化物 $WO_3 + NH_3 \rightarrow WN$	Mo ₂ N, MoN, VN, TiN _x O _y
高表面積担体の使用	
炭化物 $Mo(CO)_6/Al_2O_3 \rightarrow Mo_2C/Al_2O_3$	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃
窒化物 $TiO_2/SiO_2 + NH_3 \rightarrow TiN/SiO_2$	TiN/SiO ₂

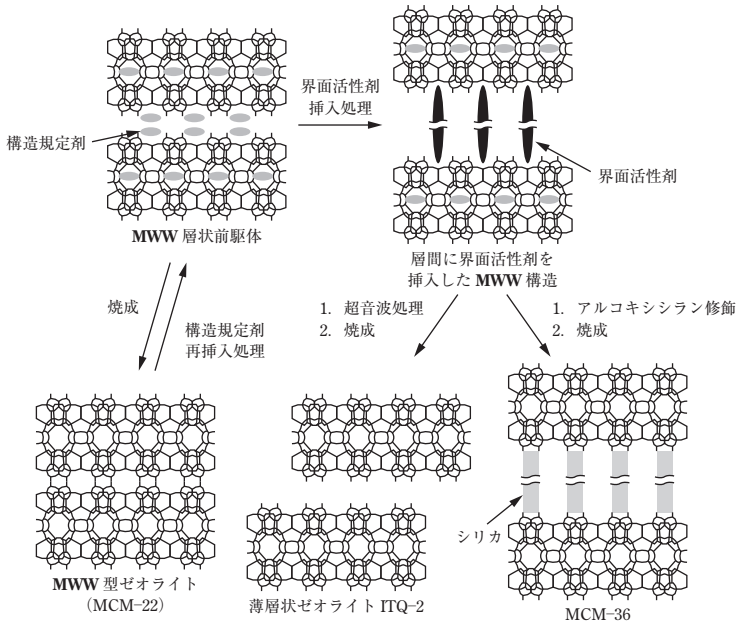
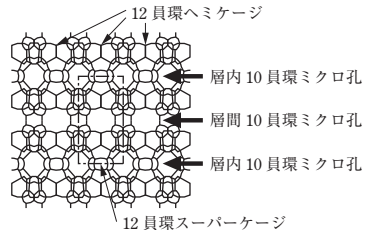


図 12.2.22 MWW 構造の模式図.

熱合成時の原料組成を制御することで、**MWW** のトポロジーをもちながら、平板厚さが非常に小さいゼオライト MCM-56 も見いだされている⁹⁾。これらのゼオライトについては、**MWW** 構造の外表面酸点を積極的に利用するかさ高い分子の触媒反応に有効であることも明らかになっている。

ii) 触媒調製法とその性能

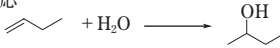
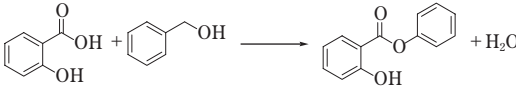

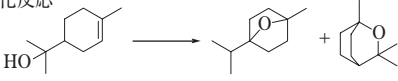

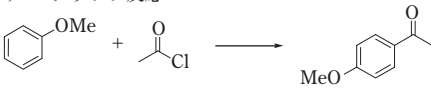
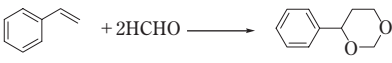

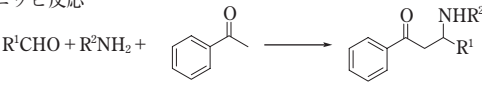
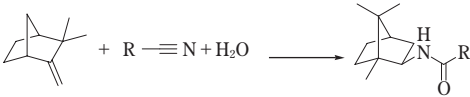
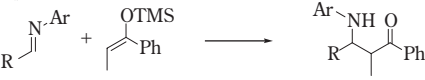
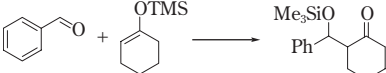
MWW 型ゼオライトは通常、ヘキサメチレンイミンもしくはピペリジンを構造規定剤として用いる水熱合成法により得られる。ピペリジンに比べてヘキサメチレンイミンを構造規定剤とするほうが、幅広い組成で **MWW** 相を得ることができる。**MWW** 構造を有する MCM-22 ゼオライトの調製では、ケイバン比 30 ~ 70 程度の範囲で、結晶性の高い **MWW** 相が純度よく得られる。これより低いケイバン比ではゼオライト相を得ることが困難であり、ケイバン比 100 以上では MTF 相 (MCM-35 ゼオライト) の副成が起こるようになる。

図 12.2.23 **MWW** 型ゼオライト.

またこのゼオライトの結晶化には、アルカリ金属源としてナトリウムの添加が必要であり、ナトリウムフリーでの合成では、これまでのところ結晶性の高い **MWW** 型ゼオライトを得られていない。なおシリカのみからなる **MWW** 型ゼオライト ITQ-1 は、*N,N,N*-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウム塩を構造規定剤として用いなければならない (図 12.2.24)。

水熱合成時条件としては、結晶化温度 150℃ が望ましく、170℃ 以上では **MFI** との混晶になることが多い。また結晶化には

表 12.2.9 ヘテロポリ化合物による均一系酸触媒反応例

反応	触媒
水和反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 1}$
エステル化反応 	$\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}^{\dagger 2}$
エーテル化反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 3}$
異性化反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 4}$
重合反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 1}$
フリーデル-クラフツ反応 	$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 5}$
プリンス反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 1}$
アセタール化反応 	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 1}$
マンニッヒ反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 6}$
リッター反応 	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\dagger 7}$
アルドール反応 	$[\text{Bu}_4\text{N}]_5\text{H}_2[\text{YbP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{\dagger 8}$
	$[\text{Bu}_4\text{N}]_4[(\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\mu\text{-O})_2]^{\dagger 9}$

$\dagger 1$ *Adv. Catal.*, **41**, 113(1996), $\dagger 2$ *Appl. Catal. A : Gen.*, **302**, 42(2006), $\dagger 3$ *Appl. Catal. A : Gen.*, **243**, 258(2006), $\dagger 4$ *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **259**, 99(2006), $\dagger 5$ 季刊化学総説, No.20(1993), $\dagger 6$ *Org. Lett.*, **8**, 2079(2006), $\dagger 7$ *Russ. J. Org. Chem.*, **42**, 966(2006), $\dagger 8$ *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3324(2006), $\dagger 9$ *J. Organomet. Chem.*, **692**, 455(2007)

る。もう1つのタイプは、ギブズの自由エネルギー変化が負の反応である。このタイプの反応では、光触媒の光吸収による電子と正孔の生成をきっかけに、化学反応が室温付近で誘起される。酸素を用いる有機物の酸化分解など多くの環境浄化型光触媒反応は、このタイプに属する。

B. 光触媒反応の基礎

光触媒は、錯体や色素などの均一系と金属酸化物や硫化物等の不均一系に分類される。この中で多くの固体光触媒は、半導体的なエネルギーバンド構造をもっている。バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、その結果として価電子帯に正孔、伝導帯に電子を生じる(図12.8.2)。そして、この正孔により水が酸化されて酸素に、一方で電子により還元されて水素になる。

ここで重要なのは、禁制帯の幅と伝導帯・価電子帯のポテンシャルである。水の分解が可能なバンド構造は、単純に表現すると、伝導帯の底が H^+/H_2 の酸化還元電位(0 V vs. NHE at pH0)よりも負、価電子帯の上限が O_2/H_2O のそれ(+1.23 V vs. NHE at

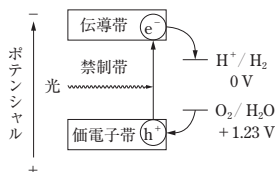


図 12.8.2 半導体光触媒による水の分解反応の機構 (1)。

pH0) よりも正でなくてはならない。すなわち、伝導帯と価電子帯が水の還元および酸化電位を挟む位置にあればよい。しかし、これらのポテンシャルの関係は、熱力学的な必要条件であるのにすぎず十分条件ではない。実際には図12.8.3に示すように、生成した電子と正孔の電荷分離、それらのキャリアの寿命や動きやすさ、酸化還元反応における過電圧や反応活性点というような複雑な因子もかかわってくる。そのため、反応場を供給するためにしばしば助触媒が表面に担持される。水素生成のための助触媒として、Pt, NiO, RuO₂ がしばしば用いられる。

菌や有機物の酸化分解などの環境浄化型光触媒反応では、光触媒反応によって生成した活性酸素種(O_2^- , O^- , O , OH , HO_2 など)が有機物を分解する(図12.8.4)。正孔が直接目的物質を酸化することもある。水分解および環境浄化のいずれの光触媒反応においても、反応する電子と正孔の数は等しい。

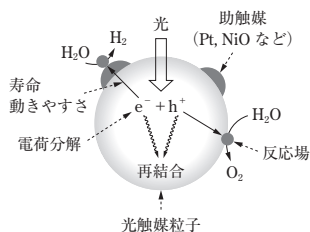


図 12.8.3 半導体光触媒による水の分解反応の機構 (2)。

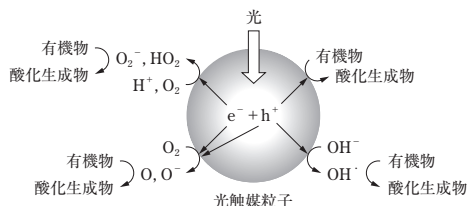


図 12.8.4 光触媒を用いる有機物の酸化分解機構。

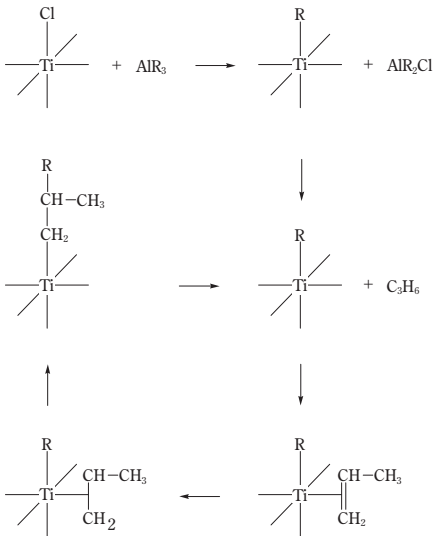
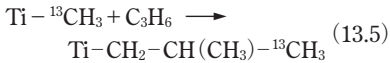


図 13.15 Cossee の活性点モデル。



立体特異性の発現機構も、この Cossee のモデルがもとになっている。図 13.15 でチタン種にプロピレンが配位する形を考えると、プロピレンのメチル基の方向により 4 種類の配位形式が予想できる (図 13.16)。そしてこの配位の違いが、続いて起こる挿入段階に反映される。プロピレンのメチル基のついた β 炭素が、アルキル基と結合するように挿入される場合を 1, 2 挿入、チタンと結合するように挿入される場合を 2, 1 挿入とよぶ。立体規則性ポリマーを得るためには挿入時の選択性が必要であり、この挿入時の選択性を位置選択性 (regioselectivity) という。上述のように配位の違いが挿入時の選択性を左右することから、活性点における立体特異性の発現は、選択的に一定の配位形式をとらせることと言い換えることができる。常に配位が同じ面だけで起こる場合にはイソタクチックポリマーが、**1** と **2** または **3** と **4** のように交互に配位する場合には、シンジオタク

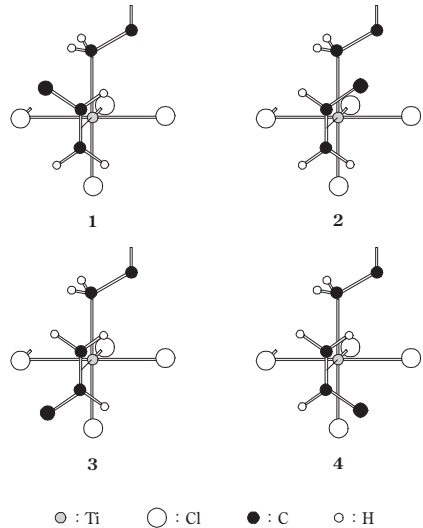


図 13.16 プロピレンの配位形式。

チックポリマーが生成する⁷⁾。この配位面の制御を立体規制 (stereospecificity) とよぶ。立体規制には、触媒活性種の構造に起因する触媒規制、およびポリマー成長末端の構造に起因する末端規制が存在する。イソタクチック重合の立体規制については、重合は 1, 2 挿入で進行し、その立体規制力は触媒規制であると考えられており⁸⁾、その機構については、実験的な手法を中心とした推定が行われてきた^{9, 10)}。さらに近年寺野らにより、ストップフロー法重合装置による短時間重合法と昇温溶離分別装置を組み合わせた新規な手法が開発され^{3, 11)}、立体特異的な活性点の濃度やその成長速度定数を直接求めることが可能となり、活性点に関してドナーの働きも含めた包括的な解明が進みつつある。

B. メタロセン型触媒

Kaminsky ら¹²⁾ が、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ と水との反応により得られたメチルアルミノキサン MAO とジルコノセン化合物を組み合わせることにより、エチレンに対して $1,000 \text{ kg-PE g-Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ときわめて高い重合

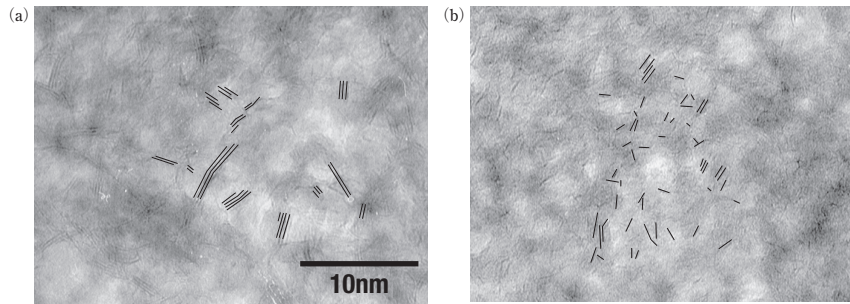


図 16.16 触媒の透過電子顕微鏡像（線書きはイメージ補強のため）。(a) 従来触媒, (b) 開発触媒。

b. FCC ガソリンの脱硫

脱硫減圧軽油や直脱重油を流動接触分解装置（fluid catalytic cracking, FCC）で分解して製造される FCC ガソリンは、多い場合で硫黄分を数百 ppm 含んでおり、製品ガソリンに対する混合割合も 50% 程度と高い。ガソリンのサルファーフリー化を達成するためには、FCC ガソリンの低硫黄化が不可欠である。そのためには、原料油の前処理である水素化脱硫をさらに強化する方法もあるが、重質油の脱硫強化には膨大な費用がかかるため、製油所によっては FCC ガソリンを直接脱硫するほうがメリットがある場合も多い。しかし、従来の技術で水素化脱硫すると、FCC ガソリンに 30～40% 程度含まれているアルケンが水素化されてオクタン価が低下する問題点がある。すべてのアルケンが水素化されると、リサーチ法オクタン価（RON）の低下は最大 20 にもなり、そのままではガソリンとして使用できなくなる。

この問題点を解決する手段として、選択的水素化脱硫プロセスがある。これは、FCC ガソリン中のアルケンの水素化反応を極力抑制しつつ水素化脱硫反応を進めるため、触媒と反応条件を最適化したプロセスである。新日本石油(株)では、選択的水素化脱硫プロセス ROK-Finer¹⁵⁾を開発した。触媒には、さまざまな工夫がなされているが、Co 担持量の最適化（図 16.17）と Co

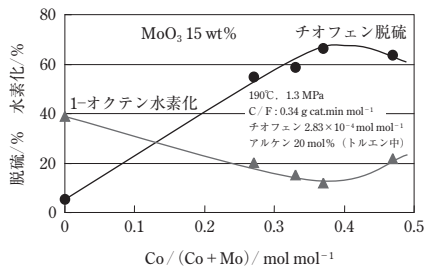


図 16.17 Co の添加量と脱硫活性およびアルケンの水素化活性。

分散度の向上もその 1 つである。

選択的水素化脱硫プロセスは、日本国内で 15 基、海外で 50 基以上がすでに稼働している。なかでも Axens 社の Prime-G+¹⁶⁾の建設基数が多い。Prime-G+ は、オクタン価の低下をより小さくするために、単一の触媒ではなく二段触媒システムを採用している。前段はアルケンの水素化を最小限にする選択的脱硫セクションで、後段は温度を上げて、副生するチオールを分解する後処理セクション（フィニッシャー）である。Exxon-Mobil の SCAN fining¹⁷⁾では、Co-Mo 系の選択的脱硫触媒を使用している。チオールを処理するスイートニング装置と組み合わせる。このように選択的水素化脱硫プロセスでは、脱硫反応で生じる硫化水素とアルケンが反応してできるチオールの処理も大きな課題である。チオール生成反応を次式に示す。

参考文献

- 1) V.Z. Fridman, A.A. Davydov, K. Titievsky, *J. Catal.*, **222**, 545(2005)
 2) 高橋秀也, 触媒, **48**, 500(2006)
 3) 米岡幹男, 菅村和弘, ベトロテック, **23**, 71

- (2000)
 4) 三菱化学, 特開2004-224768
 5) N. Ravasio, F. Zaccheria, R. Psaro, A. Fusi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 6426

17.4 酸塩基触媒反応

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

ベンゼン・トルエン・キシレン (BTX) を主体とする芳香族炭化水素の製造プロセスを, 図 17.4.1 に示す¹⁾. 芳香族の転換プロセスとして, 付加価値の低い原料芳香族から付加価値の高い *p*-キシレンなどの製品芳香族へ転換 (増産) するプロセスのほかに, ベンゼンからエチルベンゼンやクメン (イソプロピルベンゼン), 直鎖アルキルベンゼンなど, 目的とする芳香族化合物を製造するプロセスがある. これらのプロ

セスや反応において, 酸触媒として過去に使われてきた硫酸やリン酸, 塩化アルミニウムのようなフリーデル-クラフツ型触媒は, 触媒の毒性・危険性や装置に対する腐食性, および廃棄物が出るなどの点で, 人体や地球環境への影響を考慮すると好ましいものではなかった. そこで, できるだけ毒性や腐食性がなく, 廃棄物がほとんど出ず, プロセス内での処理が軽減されるなど「地球環境に調和する」点を重視して, 固体酸触媒の活用が検討されてきた.

酸触媒反応は, プロトン酸点やルイス酸点において生成するカチオン型の反応中間

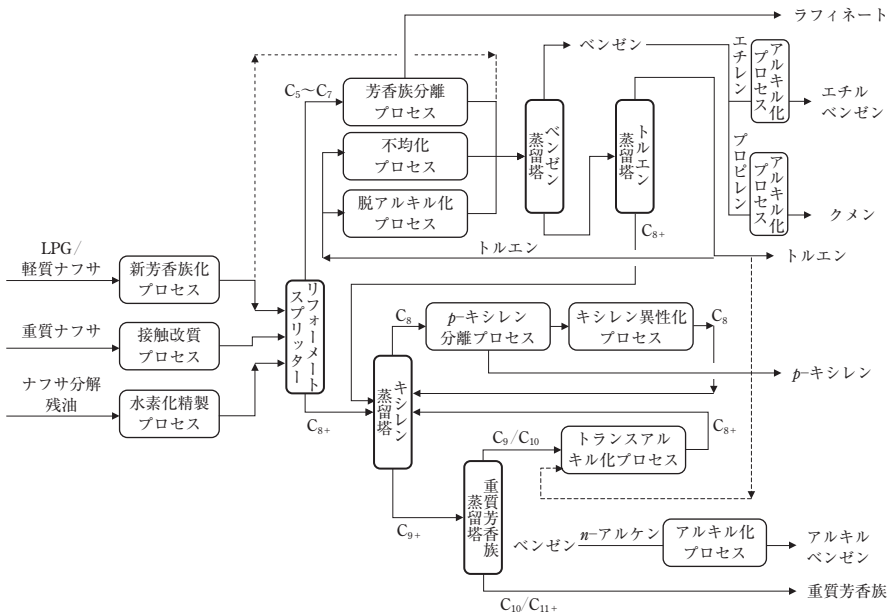


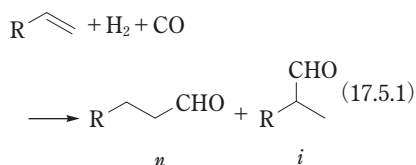
図 17.4.1 芳香族炭化水素製造プロセスの例.

17.5 錯体触媒反応

17.5.1 一酸化炭素関連反応

A. アルケンのヒドロホルミル化 (オキシ法)^{1~4)}

アルケン類 (炭素-炭素二重結合をもつ化合物の総称) に水素と一酸化炭素を付加させ、炭素が1つ増えたアルデヒドを合成する反応をヒドロホルミル化反応とよび、この反応を用いるアルデヒド合成法をオキシ法とよぶ。プロピレン、1-ブテンなどの一置換エテン (末端アルケン) をヒドロホルミル化する場合には、下記の一般式のように、直鎖体 (n 体) と分岐体 (i 体) が生じる。



アルケン類のヒドロホルミル化には、一般にコバルトとロジウムを触媒として用いる。活性が高く安価な $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ が最も代表的な触媒前駆体である。工業的には直鎖体を選択的に生成することが求められ、ロ

ジウムのホスフィン錯体 (たとえば $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$) も多用されている。この比をさらに高めるため、ロジウムの配位子として、かさ高い二座ホスファイト配位子や、はさみ角 (二座配位子 $\text{L}^{\wedge}\text{L}$ が金属 M に配位したときの角 $\text{L}-\text{M}-\text{L}$) の大きい二座ホスフィン配位子などが開発されている。

また、触媒と生成物の分離を容易にするため、水溶性ホスフィンのロジウム錯体 (たとえば $\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(3\text{-HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$) を用いて、触媒を水相で働かせる系も工業化されている。水に溶けにくい高級アルケンについては、触媒をフッ素系溶媒に溶かす二相系も開発されている。図 17.5.1 に、ロジウムと併用された配位子の代表的なものを示す。

生成物である直鎖アルデヒドは、①接触水素化により直鎖アルコールとし、溶剤や洗剤、可塑剤、②空気酸化により直鎖カルボン酸とし、溶剤や可塑剤、③アルドール縮合によりエナールとし、水素添加により分岐高級アルコールとして可塑剤、合成油、として用いる。重要な変換反応を (17.5.2) ~ (17.5.4) 式に示す。

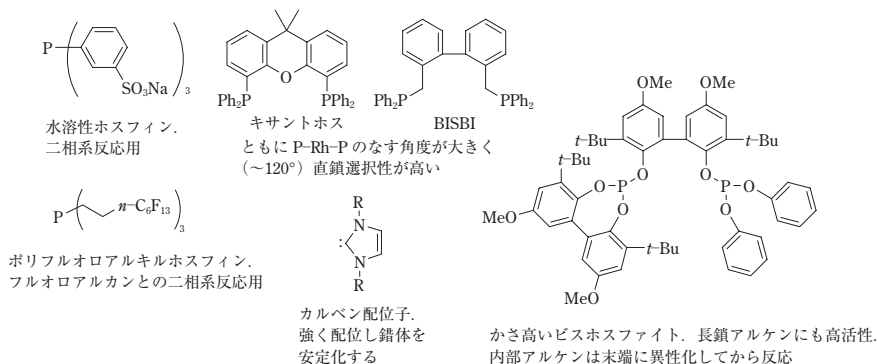


図 17.5.1 ロジウムと併用された配位子。

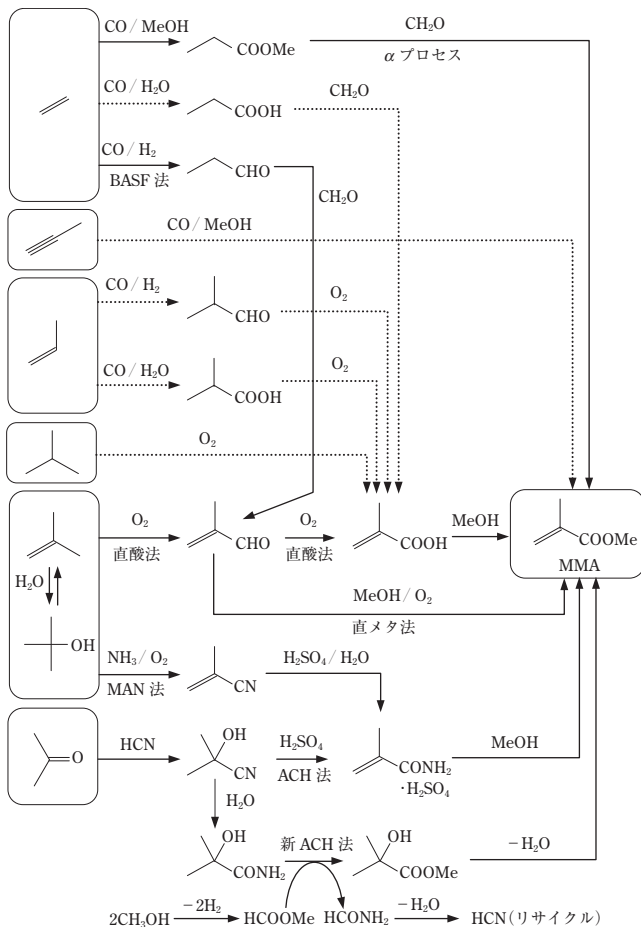


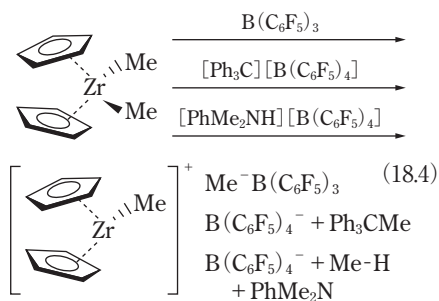
図 17.8.4 メタクリル酸メチルの合成経路スキーム。

る汎用原料であるが、いかに安価にこれらを手に入れるかが、このプロセス成立のかぎと思われる。

実用化はされていないが、Shell社が開発したプロピン法は一段の反応で、収率99%以上でMMAが得られる非常に魅力的なプロセスである。原料のプロピン（およびプロパジエン）は、ナフサクラッカーのC₃ストリーム中にエチレンの数%にあたる量が含まれており、蒸留、抽出、プロパジエンの異性化を組み合わせた分離プロセス

も開発されているが、年間100万トン規模のエチレンセンターでもMMAとして4～5万トンにしかならず、原料問題が最大の制約条件である。このプロセス技術はShell社からICI社に譲渡され、現在はLucite社所有と考えられるが、今のところ実用化する意欲をもっていないように思われる。

C₃を原料とする方法として過去に盛んに研究されていた方法に、イソラク酸法がある。プロピレンとCOとHF触媒によりイソラク酸を合成し、この酸化的脱水素



以上述べたように、シングルサイト触媒による高分子合成では、目的とする高分子の種類に応じて、錯体・助触媒・溶媒を適切に選択することが重要である。以下にシングルサイト触媒を用いる炭化水素系モノマーの重合について、便宜上モノマー別に紹介する。なお共重合体においては、これらの区分にあまり意味はない。

18.1.1 エチレンの重合²⁾

A. 前周期金属錯体

エチレンの重合では、立体特異性を必要としない点で、錯体の構造に要求される条件はプロピレン重合ほど厳しくない。しか

し LLDPE の合成では、エチレンと 1-アルケンとの共重合反応性が問題となる。MAO を助触媒として用いる代表的なシングルサイト触媒のモノマー反応性比を、表 18.1 に示す。

シングルサイト触媒で得られる LLDPE は、活性種が均一であるため組成分布が狭いことが特長であるが、分子量分布も狭い ($M_w/M_n=2$) ため、成形加工性に劣るといふ欠点がある。Dow 社により幾何拘束型触媒 (CGC) と名づけられた錯体 **1** は、LLDPE 合成用シングルサイト触媒の代表例である。得られる LLDPE は M_w/M_n が 2 であるにもかかわらず、長鎖分岐 (LCB, long chain branch) を有するために良好な成形加工性を示す³⁾。LCB は、 β -水素脱離による連鎖移動により生成する末端ビニル化ポリマー (マクロモノマー) が、共重合することにより生成する。ハフノセン錯体 **2** を MAO で活性化した系も、LCB を有する LLDPE の製造に有効である⁴⁾。

1 のアミド基をフェノキシ基に変えた錯体 **3** を $i\text{Bu}_3\text{Al}-[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$ で活性化した系は、210°C、エチレン圧 150 MPa

表 18.1 代表的シングルサイト触媒のエチレン-1-アルケン共重合におけるモノマー反応性比^{†1)}

錯体	コモノマー	重合温度/°C	$r_E^{\dagger 2}$	$r_{1-A}^{\dagger 2}$	$r_E \cdot r_{1-A}$
Cp_2ZrCl_2	1-ブテン	40	55	0.02	1.10
Cp_2ZrCl_2	1-オクテン	40	32.8	0.05	1.17
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	1-ブテン	50	23.6	0.03	0.71
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ HfCl ₂ (2)	1-ブテン	50	6.6	0.10	0.66
<i>rac</i> -Et(H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂	1-ヘキセン	40	12.1	0.028	0.34
<i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	1-オクテン	40	18.9	0.014	0.27
<i>rac</i> -Me ₂ Si(2-MeBenz[e]Ind) ₂ ZrCl ₂ (19)	1-オクテン	40	10.1	0.118	1.2
[†] Pr(Cp)(Flu)ZrCl ₂ (20)	1-ヘキセン	40	5.7	0.05	0.29
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(N ^t Bu)TiCl ₂ (1b)	1-ヘキセン	40	3.42	0.29	0.99
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(N ^t Bu)TiCl ₂ (1b)	1-オクテン	40	4.1	0.29	1.19
(^t Bu C ₅ H ₄)TiCl ₂ (O-2, 6- ^t Pr ₂ C ₆ H ₃) (4)	1-ヘキセン	40	2.46	0.18	0.45

† 1 活性化剤, MAO

† 2 r_E : エチレンの反応性比, r_{1-A} : 1-アルケンの反応性比

20.11). 酸化雰囲気 ([NO] = 0.2%, [O₂] = 5%, He バランス) では, 触媒後流に NO_x はほとんど排出されない. [He] = 100% に切り替えても何も排出されないが, 還元雰囲気 ([H₂] = 10%, [O₂] = 5%, He バランス) に切り替えると, N₂ のみが排出される. また, 酸化雰囲気下で Ba を含む触媒上に硝酸根が確認されている (図 20.12). これらの実験事実は, 排ガス中の NO_x は, 酸化雰囲気では貴金属上で酸化され, それに隣接する NO_x 吸蔵物質と結合して硝酸塩を形成して触媒中に吸蔵され, 還元雰囲気では硝酸塩が分解し, 貴金属上で還元ガスと反応して窒素に還元されるという, 浄化反応機構を支持している¹⁷⁾.

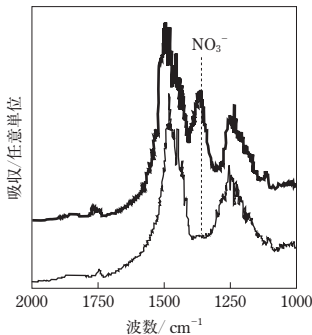


図 20.12 NO_x 吸蔵還元触媒上の FTIR スペクトル.
 — N₂ 流中の触媒
 - - - N₂ 流中 [NO] = 0.1%, [O₂] = 4%
 触媒 Pt/Ba/SiO₂, 温度 673 K.

B. NO_x 吸蔵還元触媒の劣化機構と対応策

触媒の耐久性は実用上からは最も重要な性能であり, この触媒の開発において最も困難であった要素である. 乗用車の場合 10 万 km 程度の走行後も十分な活性を維持している必要がある. NO_x 吸蔵還元型触媒のおもな劣化要因は, 従来の三元触媒と同様熱と被毒であるが, この触媒特有の問題は硫黄による被毒現象が顕著に現れることである. 触媒への硫黄付着は, 燃料中に含まれる硫黄がエンジンで燃焼し, SO₂ と

して排ガス中に排出されたものが触媒上にトラップされる現象である. 耐久試験を実施した触媒の表面には硫酸イオンが観測されるので, 触媒の被毒機構は, 排ガス中の SO₂ が貴金属上で酸化されて吸蔵物質と反応して硫酸塩を形成し, NO_x を吸蔵できなくなったものと考えられる.

一方, 耐久試験後の触媒では, 貴金属近傍の硫酸塩は理論空燃比, あるいは還元雰囲気下で徐々に還元, 分解する現象が観測され, 硫酸塩の粒子径が小さいほど分解しやすいことがわかる. また, 硫酸塩分解には水素雰囲気が有効である. 硫酸塩が分解して触媒系外に排出されると, 触媒活性は回復する. これらの知見をもとに, 硫酸塩の粒子が成長しにくい Ba, K, Li などの吸蔵物質, および硫黄が付着しにくい TiO₂, さらに硫酸塩を分解しやすくするために, 排ガス中の未燃 HC と水蒸気から改質反応によって水素を発生する能力の高い Rh/ZrO₂ が添加物質に選択されている¹⁸⁾.

触媒のハニカム基材は従来, セル形状が四角形のものが用いられてきた. その基材上に塗布されたウォッシュコートは, 図 20.13 (左) に示すように, 均一ではなくセルコーナー部で厚く, セル平行部で薄くなっている. セルコーナー部の厚いウォッシュコート部では, 水素などの還元ガスの拡散が十分ではないので, 形成された硫酸バリウムや担体に付着した硫黄が分解, 脱離しにくいことがわかった. そこで, 図

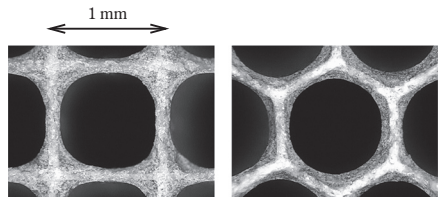


図 20.13 四角セル (左) と六角セル (右) モノリ
 ス触媒のウォッシュコート. 100 μm 以
 下の厚さにあるウォッシュコートの割
 合: 66% (四角セル), 90% (六角セル).

4. 元素別触媒物性・触媒反応 (アルファベット順)

触媒リストでは、各元素にとって代表的な触媒とそれを用いる代表的な反応例をまとめる。

イオン半径はR.D. Shannon, *Acta Cryst. A*, **32** (1876) 751より引用した。

触媒構成で担持型のは/(スラッシュ)を、複合型のは-(ハイフン)を用いて記述しているが、厳密な区別ではない。

触媒物質は、触媒を構成する主元素の物質状態や化合物名、あるいは触媒形態を用いて分類している。

触媒機能は、触媒反応を反映する基本的なもので分類している。

→は代替可能な元素を指す。

元素	基礎物性	元素キャラクタリゼーションデータ			
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> 47 Ag 銀 107.87 </div>	電子配置: [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	イオン半径(Å)	XPS	XAFS	
		Ag ⁺ 2	0.67	化合物 3d5/2 BE(eV)	4.0
	原子半径(Å): 1.65	4	1.00	AgF	366.9
	金属結合半径(Å): 1.44	SQ 4	1.02	Ag ₂ O	367.2
	共有結合半径(Å): 1.53	5	1.09	Ag	368
	ファンデルワール	6	1.15		
	ス半径(Å): 1.72	Ag ²⁺ 4	0.79		
	電気陰性度: 1.93	6	0.94		
		Ag ³⁺ 4	0.67		
		6	0.75		

触媒構成	物質分類	触媒機能	触媒反応
Ag/Al ₂ O ₃	担持金属	還元 酸化	CO, 炭化水素によるNO選択還元 メタノール過剰での空気酸化によるホルムアルデヒド合成
Ag-Cs-Re-O/Al ₂ O ₃ +Cl	担持金属	酸化	エチレン酸化によるエチレンオキシド合成
Ag-Cs-Cl/Al ₂ O ₃	担持金属	酸化	ブタジエン酸化によるオキシラン合成
Pd-Ag/Al ₂ O ₃	担持金属	還元	アルキンの選択的水素化
Ag-ZSM-5	イオン交換ゼオライト	還元	プロパンによるNO選択還元
Ag-ZSM-5	イオン交換ゼオライト	酸・塩基	メタンによるアルケンのアルキル化
Ag-HPW ₁₂ O ₄₀	ヘテロポリ酸塩	酸・塩基	水素存在下でのアルカンの骨格異性化反応
Ag ₃ VO ₄	複合酸化物	光触媒	水の光分解(可視光応答型, 犠牲剤: AgNO ₃)
AgNbO ₃	複合酸化物	光触媒	水の光分解(可視光応答型, 犠牲剤: AgNO ₃)
Au-Ag	金属クラスター	酸化	アルコールの液相酸素酸化によるアルデヒド合成
Pd-Ag	合金	膜	水素透過
Ag(CO) _n	金属錯体	CO付加	酸性条件下, アルコールやアルケンのカルボニル化によるカルボン酸合成