

[2] [触媒学会 60 周年に寄せて (産業の立場から)]

触媒 — これまで、そしてこれから

三井化学 (株) 藤田照典

1. はじめに

化学企業で約 35 年間、“触媒漬け”の生活を送ってきた。その間、研究者、プロジェクトリーダー、リサーチフェロー、研究所長、研究本部長、研究会社社長などさまざまな立場から触媒の研究開発に関わった。数えきれない失敗とわずかな成功を経験し、研究開発の厳しさと魅力の両方を知ることができた。本稿では、この企業触媒人の目から見た触媒の科学・技術の歴史をまとめた (2-4 章)。また、これからの触媒の研究開発について私見を述べたい (5, 6 章)。2-4 章は、若手研究者を意識して、一方、5, 6 章は研究管理者を念頭に置いて書いた。最後までお付き合いいただければ幸いである。

2. 触媒の定義と歴史概観¹⁻⁷⁾

1894 年、Ostwald (ドイツ) は、触媒を「化学平衡は変えずに、反応速度を増大させるもの」と定義した。これが触媒科学のスタートである。この定義は、「原理的に可能な反応を効率的に実現させるもの」と言い換えることができる。触媒の可能性と限界の両方が示されている。

触媒の分野では、この Ostwald (1909 年) を始めとして、これまでに Sabatier (フランス、1912 年)、Haber (ドイツ、1918 年)、Ziegler (ドイツ、1963 年)、Wilkinson (英国、1973 年)、野依 (2001 年)、Grubbs (米国、2005 年)、根岸、鈴木 (2010 年) など 28 名の研究者がノーベル賞を授与されている (表 1: 触媒に関連した受賞も含めると 47 名となる)。これは、触媒の人類に対する貢献の大きさを表すものである。事実、触媒なしでは現代生活は成り立ちそうもない。自動車、家電・デジタル家電、寝具、衣類、洗剤、紙おむつ、医薬品、プラスチック製品など生活必需品の原料や材料の大半は触媒の力を借りて初めて製造可能となるからである。

筆者は触媒を「欲しいものを効率的につくる道具」と定義している。道具と表現したのは、触媒はそのものが目的ではなく、ものを作るための手段だからである。よりよい道具が見つかれば使われなくなる。触媒は実用性が命である。触媒科学は実用技術となって初めて大きなインパクトを生む。従って、本稿では実用化された触媒の科学・技術に焦点を当てながら話を進める。

化学工業は石炭をベースとして 19 世紀後半にスタートした。20 世紀前半には安価な石油を原料およびエネルギー源として、触媒により種々の有用化学品の大量生産が可能となった。その結果、人類は物質的に満たされた豊かな時代を迎えた。しかしながら、1960 年代後半に入るとエネルギーや化学品生産に伴う環境汚染や公害問題が顕在化してきた。これらの問題に対して触媒はその性能向上により環境汚染の原因となる副生物や廃棄物を低減させるのみならず、有害物の除去・分解など公害問題の解決にも貢献した。すなわち、触媒は 1960 年代後半以降、その活躍の場を「化学反応によるもの作り」から「化学反応が関与する場」へと

広げている。

現在においても「効率的なもの作り」という触媒の役割は変わらない。しかし、今後は人類の持続的発展のために、環境・資源・エネルギー分野での貢献がより強く求められる。これらは何れも化学反応がキーとなる分野であり、従って触媒が活躍しうる場である。

表 1. 触媒分野のノーベル賞受賞者

年	受賞者	国籍	受賞理由
1909	W. Ostwald	ドイツ	触媒作用, 化学平衡および反応速度に関する研究
1912	P. Sabatier	フランス	微細な金属粒子を用いる有機化合物の水素化法の開発
1918	F. Haber	ドイツ	アンモニア合成法の開発
1929	A. Harden	英国	糖類の発酵研究
"	H. von Euler-Chelpin	スウェーデン	"
1931	O. H. Warburg	ドイツ	呼吸酵素の特性および作用機構の発見
"	C. Bosch	ドイツ	高圧化学的方法の発明と開発(アンモニアの合成)
"	F. Bergius	ドイツ	" (人工石油の合成)
1963	K. Ziegler	ドイツ	オレフィン重合触媒の発見と展開
"	G. Natta	イタリア	"
1973	G. Wilkinson	英国	サンドイッチ構造をもつ有機金属化合物の研究
1975	J. W. Cornforth	英国	酵素による触媒反応の立体化学的研究
1975	V. Prelog	スイス	有機分子および有機反応の立体化学的研究
1989	S. Altman	米国	RNAの触媒機能の発見
"	T. R. Cech	米国	"
1997	P. D. Boyer	米国	アデノシン三リン酸の合成の基礎となる酵素機構の解明
"	J. E. Walker	英国	"
"	J. C. Skou	デンマーク	イオン輸送酵素、Na ⁺ , K ⁺ -ATPアーゼの発見
2001	W. S. Knowles	米国	不斉触媒による水素化反応の研究
"	野依 良治	日本	"
"	K. B. Sharpless	米国	不斉触媒による酸化反応の研究
2005	Y. Chauvin	フランス	有機合成におけるメタセシス法の開発
"	R. H. Grubbs	米国	"
"	R. R. Schrock	米国	"
2007	G. Ertl	ドイツ	固体表面の化学反応過程の研究
2010	R. F. Heck	米国	有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング
"	根岸 栄一	日本	"
"	鈴木 章	日本	"

参考: <https://www.nobelprize.org/>
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%8E%E3%83%BC%E3%83%99%E3%83%AB%E5%8C%96%E5%AD%A6%E8%B3%9E>

3. 人類にインパクトを与えた触媒技術

触媒科学が誕生してから 120 年余りになる。新しい化学工業登場の陰には、必ず新しい触媒技術の開発がある。図 1 に人類にインパクトを与えた触媒技術の例をまとめた。

人類に最大のインパクトを与えたのは Fe 系触媒 (Fe₃O₄-Al₂O₃-K₂O : 二重促進鉄触媒) による窒素と水素からのアンモニアの製造 (N₂ + 3H₂ → 2NH₃) であろう。⁸⁾ Karlsruhe 工大 (ドイツ) の Haber が、その合成法を確立し、また BASF 社 (ドイツ) の Mittasch と Bosch がそれぞれ、実用触媒および反応装置を開発することにより 1913 年に工業化された。企業のサポートによるアカデミアでのブレークスルーの発見 [平衡定数の精密な決定と高活性触媒 (Os 触媒) の発見] とサポート企業での実用化という産学連携の代表的な成功例である。このアンモニアの工業製造法は開発者 3 名のうち 2 人の名前を採って Haber-Bosch 法と呼ばれる。

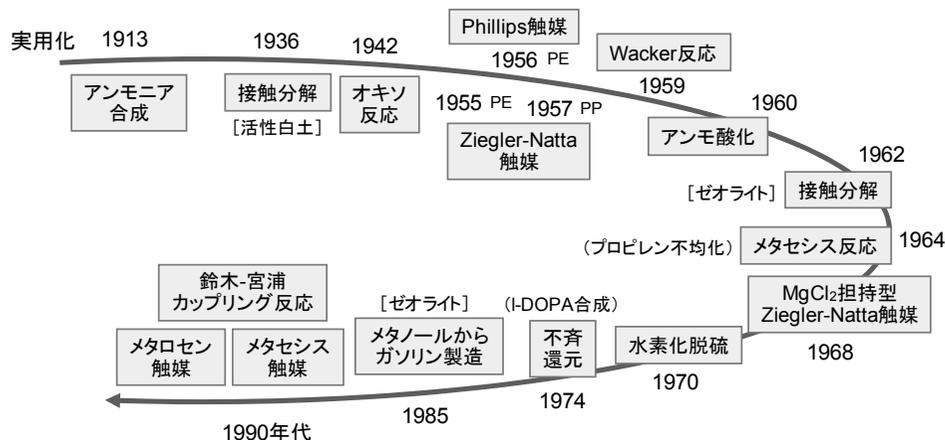


図 1. 人類にインパクトを与えた触媒技術の例

Haber-Bosch 法は、窒素を固定化するという人類の夢の実現であり、触媒の有用性を世界に知らしめた。空気中に無尽蔵に存在する窒素を利用するアンモニア合成は窒素肥料〔硫酸： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、尿素： H_2NCONH_2 〕の大量製造を可能とした。その結果、小麦など食料の増産が可能となり人類は食料危機を回避することができた。この人類への貢献は「空気からパンを作った」と称えられた。技術が開発された 100 年前には 18 億人にすぎなかった世界人口は、今や 76 億人（2017 年）に達している。Haber-Bosch 法がなければ、食糧不足により世界人口の 1/3 は生存できないといわれる。

一方、負の側面として、アンモニアの製造（1.9 億トン、2016 年推定）により、この約 1.5 倍もの CO_2 （約 2.8 億トン、2016 年推定）が排出されている。その約 90% は原料ガスである水素の製造プロセス（メタンの水蒸気改質： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ）に由来している。水素は重要かつ優れた還元性化合物であるが、その製造では多量の CO_2 を排出している。

「空気からパンを作った」功績により Haber は 1918 年、また Bosch には 1931 年ノーベル賞が授与された。一方、アンモニア製造のカギである実用触媒（二重促進鉄触媒）を開発した Mittasch にはノーベル賞は授与されなかった。しかし、100 年に渡り使われ続ける不動の工業触媒を開発した業績は光り輝く。Mittasch は、その名を触媒分野の国際的な賞「the Alwin Mittasch Prize」（スポンサー：BASF）に残す。後に、この触媒の作用機構を解明した Ertl（ドイツ）にノーベル賞（2007 年）が授与された。

Haber-Bosch 法の開発はアンモニアという一化学品の製造に留まらず、科学・技術さらにはその後の化学工業に大きな影響を与えた。すなわち、触媒の重要性と有用性を明らかにするとともに、少量添加物が触媒性能を向上させる「助触媒」や、逆に触媒能を喪失させる「触媒毒」の概念を生んだ。さらに、実用化のプロセスでは、原料ガスの製造、触媒調製、高温高压反応の装置、連続反応の制御など汎用性のある工業技術が生まれた。これらの技術はアンモニアと CO_2 からの尿素製造、一酸化炭素（CO）と水素からのメタノール製造、石炭の液化による人工石油製造、CO と水素からの合成ガソリン製造など重要な化学品の製造に展開された。今日の石油化学工業の技術的基盤も Haber-Bosch 法にある。Haber-Bosch 法はまさに化学史上最大の発明である（図 2）。



Haber
(1868-1934)



Bosch
(1874-1940)



Mittasch
(1869-1953)



BASF(ドイツ)にて筆者撮影

図 2. Haber, Bosch, Mittasch と世界初のアンモニア製造反応装置

4. 触媒の科学・技術

以下に化学工業という視点から触媒の科学・技術についてまとめる。タイトルには便宜上、固体触媒の開発と展開、錯体触媒・生体触媒の開発と展開との文字を入れたが、その内容にはタイトルの触媒以外にも含まれる。

4.1. 石油精製から化学工業へ／固体触媒の開発と展開

前述の通り、現在の化学工業は石油をベースとして成り立っている。1930年代の中東での巨大油田の発見により安価な石油が大量に供給可能となり、エネルギー源および化学品の製造原料がそれまでの石炭から石油に転換したからである。原油から燃料や石油化学製品の原料の製造、すなわち「石油精製」を可能とする各種固体触媒の開発がこの転換を可能とした。図3に石油精製スキームの概略と使用されている触媒の例をまとめた。

石油精製の中で重要かつ最大のプロセスは、用途の少ない重質留分をガソリン等の軽質留分に変換する「接触分解」である。この触媒は、1930年代の活性白土(天然の酸性白土を硫酸処理)に始まり、非晶質の合成シリカ-アルミナを経て、1960年代から結晶性のアルミノシリケートであるゼオライトへと進化し現在に至っている。近年は超安定化 Y 型ゼオライト(USY)が用いられることが多い。

「水素化脱硫」(硫黄化合物の除去:硫黄化合物は触媒被毒物質であり、また燃焼時に大気汚染物質である硫黄酸化物 SO_x となる)、「接触改質」(重質ナフサを高オクタン価ガソリンと水素に変換)においてもアルミナを担体とする高性能触媒(水素化脱硫: $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ など、接触改質: $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ など)が開発され、石油精製の全スキームが完成した。この完成によりガソリン、ジェット燃料、灯油等の燃料や石油化学製品の原料となる軽質ナフサ、さらにベンゼン、キシレンなどの芳香族化合物の大量かつ安価な供給が可能となった。軽質ナフサは熱分解(無触媒)によりエチレン、プロピレンなどのオレフィン類やベンゼン、キシレンなどの芳香族化合物に変換される。

石油精製は全体として見れば「ガソリンが主役」であることが分かる。石油化学の「宝」であるナフサが「粗製ガソリン」と呼ばれていることを知ったときには少なからずショックを受けた。今後は、電気自動車の普及によりガソリンの需要は減少すると予想される。ガソリンが「粗製ナフサ」と呼ばれる時代が来るのか？

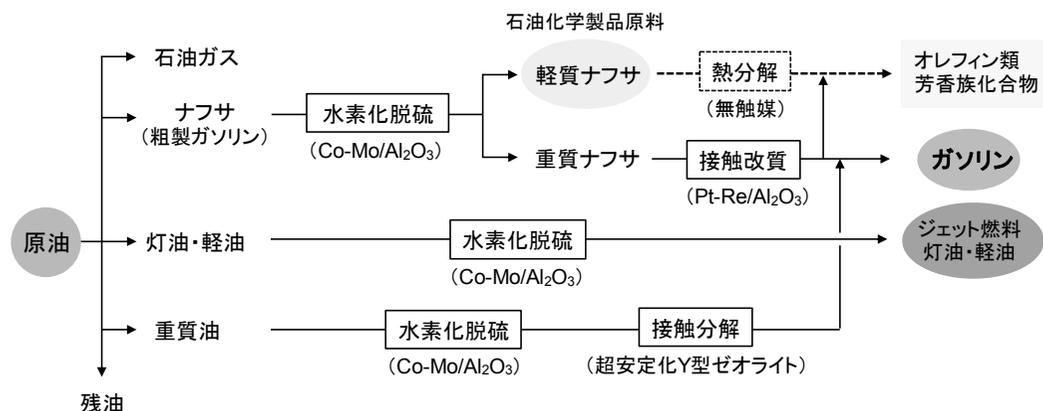


図 3. 石油精製スキームの概略と使用されている触媒の例

接触分解触媒として登場したゼオライトは次々と改良が加えられ、芳香族化合物のアルキル化（ベンゼンからのエチルベンゼンやクメンの製造など）や異性化（キシレン類から *p*-キシレンの製造）を始めとして、メタノールからのガソリン製造（MTG 法）、エチレン、プロピレン製造（MTO プロセス、MTP プロセス）、シクロヘキサンの水和によるシクロヘキサノールの製造などに酸触媒として利用されている。また、チタノシリケート系ゼオライトは過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキサノンのアンモキシム化によるシクロヘキサノンオキシムの製造、フェノールからのカテコールの製造などに触媒として用いられている。このように、ゼオライト触媒は石油精製、石油化学、ファインケミカルズいずれの分野においても広く用いられている。

ゼオライトは形状選択性触媒と言われるが、実際にはサイズ選択性触媒であり、形状を選択しているわけではない。一般に高温で使用されるため、反応基質・生成物およびゼオライト骨格の熱振動により、本来持つサイズ選択能力を出し切れていない面がある。低温で高活性なゼオライト触媒が開発できれば、さらに活躍の場は広がるだろう。⁹⁾

4.2. 化学品の製造／固体触媒の開発と展開

化学品の大半は石油精製をベースに得られるオレフィン類と芳香族化合物を出発原料として製造されている。これらの原料を酸化（エポキシ化、アリル酸化、アンモ酸化など）、ハロゲン化、オキシ反応（ヒドロホルミル化）、オリゴメリ化、重合、アルキル化、異性化、水和・脱水、水素化・脱水素などの化学反応或いはそれらの組み合わせにより、有用な化学品に変換している。この変換を可能にしたのも触媒であり、スチレン、1, 2-ジクロロエタン（熱分解により塩化ビニル生成）、テレフタル酸、フェノール、ビスフェノール A、エチレングリコール、アクリロニトリル、アジピン酸、酢酸、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、アクリル

酸、 ϵ -カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、無水フタル酸などの重要な化学品が大量に製造されている。

最終化学品の中でその生産量が圧倒的に多いのはポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) やポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどに代表されるプラスチックである。¹⁰⁾ 全プラスチックの 40%以上を占める PE、PP に代表されるポリオレフィンには Phillips 触媒 (PE) および Ziegler-Natta 触媒 (PE・PP) を用いて製造されている。これらの触媒は何れも偶然がきっかけとなり発見された。すなわち、Phillips 触媒 ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, 1951 年) は Phillips Petroleum の研究者がエチレンを含有するオレフィンガスを「ガソリン」に変換する研究の中から偶然見つけられた。一方、Ziegler-Natta 触媒 ($\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$, 1953 年; $\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$, 1954 年) は Et_3Al とエチレンの反応を検討していた Ziegler (ドイツ) がオートクレーブの洗浄不足により残存していた Ni により 1-ブテンが生成していることを見つけたことに端を発している。この結果を受け、Ziegler は遷移金属と Et_3Al の組み合わせを検討して PE 製造用触媒である $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ を発見した。一方、Natta (イタリア) は TiCl_4 (液体) を TiCl_3 (固体) に代えることにより PP の製造に成功した。

ポリオレフィンは、その優れた物性と価格から金属、ガラス、木材などに代わる材料として広く用いられ、プラスチックの全盛時代をもたらした。Ziegler-Natta 触媒はその生産規模のみならず化学工業や触媒科学に与えたインパクトの大きさから化学史上屈指の発見と言われ、両博士に 1963 年ノーベル賞が授与された。現在、Ziegler-Natta 触媒は高性能な MgCl_2 担持型触媒へと進化して世界のポリオレフィン産業を支えている。この触媒により製造されるポリオレフィンは既に世界で 1 億トン/年を超えている。

一方、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、アクリル樹脂、ABS 樹脂なども重要なプラスチックである。これらの一部は触媒を用いないラジカル重合により製造されているが、原料モノマーの製造には触媒が必須である。例えば、アクリロニトリルは Mo-Bi-Fe 系触媒、Sb-Fe 系触媒などを用いるプロピレンのアンモ酸化 [プロピレン・アンモニア・空気を用いて一段で製造: Standard Oil of Ohio (SOHIO) がオリジナル触媒を開発したため SOHIO 法と呼ばれる] により製造されている。最近、プロピレンに代わりプロパンを原料とするアクリロニトリルの製造 (プロパンの酸化脱水素能を付与した Mo 系複合酸化物触媒) が実用化された。また、同じくプロピレンを原料とするアクリル酸の製造はアリル酸化によるアクロレインを経由する 2 段階の気相触媒酸化反応が用いられる。前段のアクロレインの製造にはアンモ酸化と同様に Mo-Bi-Fe 系触媒が、また後段のアクリル酸製造には Mo-V 系触媒が使われている。

モノマーの製造に関連して、筆者が触媒の研究を開始した 1980 年代の初め、ベンゼンからの直接製造を目指す 2 つのチャレンジ (夢の反応) があった。「還元反応」によるシクロヘキセン (\Rightarrow シクロヘキサノール \Rightarrow アジピン酸、 ϵ -カプロラクタム) および「酸化反応」によるフェノール (\Rightarrow ビスフェノール A、フェノール樹脂) の直接製造である。シクロヘキセンの製造は、金属 Ru 微粒子を触媒として用いる選択水添技術の開発により実用化された。精密な反応場の設計 [原料・生成物の移動 (溶解・拡散・抽出)] がカギとなる。学生時代にベンゼンの共鳴エネルギー (36 kcal/mol) を教え込まれていた筆者はこの成功に大変驚いた。一方、フェノールに関しては、現時点で工業化に耐えうる技術は開発されていない。

4.3. 化学品の製造／錯体触媒・生体触媒の開発と展開

4.1.および 4.2.で紹介した触媒の多くは固体状態で使用される不均一系の触媒「固体触媒」である。均一系の錯体触媒も固体触媒同様、人類に大きなインパクトを与えてきた。一般に、固体触媒は、その高耐熱性と高生産性〔活性というよりも触媒の高耐久性（寿命）に由来するトータルの生産性〕から汎用化学品（モノマー、ポリマー）の製造に利用される。一方、錯体触媒は、その高選択性を活かしてファインケミカルズや医薬、機能性ポリマーの製造に用いられることが多い。

化学品の製造において、錯体触媒の存在感を最初に示したのは Co 触媒である。すなわち、1942 年、ドイツで Co 触媒 $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ によりプロピレン、水素、CO からのブチルアルデヒド（可塑剤原料）の製造が工業化された〔このように、オレフィンに CO と水素を付加させて、炭素数が 1 つ多いアルデヒドを合成する反応をオキシ反応（ヒドロホルミル化）と呼ぶ〕。一方、Pd 触媒では 1959 年に開発された $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ を用いるエチレンと酸素からのアセトアルデヒドの製造が Wacker 反応（Wacker：ドイツの企業名）として有名である。学生時代に、Wacker 反応により生成するアセトアルデヒドの酸素が分子状酸素ではなく水由来であることを知り、錯体触媒の反応機構に非常に興味をもった。この酸化反応は、水の代わりに酢酸を用い、 Pd-Au/SiO_2 を触媒とすればオレフィン類の、また Pd-Te/ 活性炭を用いればブタジエンのアセトキシル化反応が効率的に進行する。エチレンからは酢酸ビニル（⇒ポリ酢酸ビニル）が、またブタジエンからは 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン（⇒1,4-ブタンジオール、テトラヒドロフラン）が製造できる。一方、関連した反応として、ヘテロポリ酸担持 Pd 触媒による気相でのエチレンの酸化による酢酸の製造が実用化されている。

錯体触媒を科学として飛躍的に発展させたのは、1960 年代の Wilkinson（英国、1973 年ノーベル賞を受賞）による Rh 錯体（Wilkinson 錯体、図 4）の研究である。一連の成果は錯体触媒の研究開発を基礎・応用の両面から活発化させた。その結果、1970 年以降、Ni 触媒や Rh 触媒を用いる化学品の工業的製造が始まった。Ni 触媒によるブタジエンからのアジポニトリル製造（⇒ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸）、エチレンのオリゴメリ化による α -オレフィン混合物（PE の共重合モノマーおよび界面活性剤・可塑剤・潤滑油の原料）の製造〔SHOP 法（Shell Higher Olefins Process）と呼ばれる〕、および Rh 触媒を用いるオレフィンのオキシ反応によるアルデヒドの製造、メタノールのカルボニル化反応による酢酸製造（Monsanto 法）などがその例である。酢酸の製造触媒は現在 Rh 触媒から、より性能の高い Ir 触媒に置き換わりつつある。なお、上記 α -オレフィンの中で、1-ヘキセン、1-オクテンは PE の共重合モノマーとして特に重要であるため、エチレンからの選択製造触媒〔1-ヘキセン：Cr 触媒（Phillips 触媒、図 4）、Ti 触媒（SFI 触媒、図 4）、1-オクテン：Cr 触媒〕が開発されている。

Pasteur（フランス）が酒石酸に光学異性体が存在することを示して以来、非酵素すなわち人工の触媒による不斉反応の実現は合成化学者の夢であった。この分野は、Knowles、野依（図 4）、香月・Sharpless（図 4）、Kagan らの功績により大きく発展した〔2001 年、Knowles・野依（不斉水素化）、Sharpless（不斉酸化）が同時にノーベル賞を受賞〕。特に、Monsanto の研究者であった Knowles の不斉水素化触媒の開発における初期の貢献は大きい。実用化の例として、Rh 触媒を用いる不斉水素化によるパーキンソン病治療薬（1-DOPA）の合成、同じく Rh 触媒による不斉異性化を用いた香料 1-メントールの合成、また Ru 触媒を用いる不斉水素化による抗炎症剤の合成や Cu 触媒による不斉カルベノイド反応を利用した抗生物質中間体

の合成などがある。医農薬や香料の世界に与えたインパクトは大きい。最近では Diels-Alder 反応、アルドール反応、ストレッカー反応などで不斉炭素-炭素結合を生成させる高性能な触媒も開発されている。また、らせんポリマーを利用した高分子不斉触媒の研究開発も進展している。

クロスカップリング反応は異なる有機化合物の間に C-C 結合を生成させる重要な反応である。一般に、遷移金属錯体を触媒として、有機ハロゲン化物と有機典型元素化合物の間でカップリング反応を行う。Kochi (Fe 触媒)、熊田・玉尾、Corriu (Ni 触媒) らの研究が先駆けとなり、Pd を触媒として溝呂木、Heck、根岸、鈴木・宮浦 (2010 年、Heck、根岸、鈴木が同時にノーベル賞を受賞) などにより様々な触媒反応システムが開発された (溝呂木-Heck 反応では有機ハロゲン化物とオレフィン類の間でカップリング反応を行う)。不斉配位子を用いることにより不斉カップリング反応にも展開されている。

有機典型元素化合物として有機ボロン酸やボロン酸エステルを用いる鈴木-宮浦カップリング反応は特に実用性が高く、医農薬、液晶材料、有機 EL の合成に工業的に用いられている。さらに、このカップリング反応はオレフィン重合触媒や選択的オリゴメリ化触媒の配位子合成にも欠くことができない。従って、鈴木-宮浦カップリング反応は「触媒を支える触媒反応」としても重要である。

クロスカップリング反応に続く新しい C-C 結合生成反応として、触媒により C-H 結合を活性化して直接官能基化する反応の開発が期待されている。実現すれば有機ハロゲン化物や有機ボロン酸 (エステル) を必要としない低環境負荷型の反応に成り得る。1993 年、村井らは Ru 触媒により芳香族ケトンのオルト位 C-H 結合がオレフィンに位置選択的に付加することを発見した。この発見を契機として C-H 官能基化の研究開発が活発化した。一般に、反応条件が厳しい、配向基が必要であるなど適用に制限もあるが、多元素協働触媒により芳香族化合物の位置選択的アルキル化反応 (例、Ni/Al 触媒) 等が実現されつつある。

2005 年のノーベル化学賞の対象となったメタセシス反応はオレフィン類の二重結合を組み替える (置換基を入れ替える) ユニークな反応である。この反応は 1956 年に Du Pont の研究者が Mo 触媒を用いるプロピレンの重合により、プロピレン/エチレン共重合体を得たことから偶然見つけられた (プロピレンのメタセシス反応によりエチレンと 2-ブテンが生成し、プロピレンがこのエチレンと共重合することによりプロピレン/エチレン共重合体を得られた。エチレンとともに生成する 2-ブテンは嵩高いため重合反応には関与しない)。反応機構は不明であったが、有用な技術として 1964 年には WO_3/SiO_2 を触媒とするプロピレンからのエチレンと 2-ブテンの製造が実用化された。近年はプロピレンの価値が増したため逆反応によるプロピレンの製造が実施されている。これはプロピレン増産のための重要な工業プロセスとなっている。メタセシス反応は平衡反応であるため目的物の収率を上げるためには反応条件や原料の選択が重要である。

一方、ポリマーの世界では、1964 年、Natta (PP 用触媒開発者) は Mo や W 触媒によりシクロブテンやシクロペンテンが付加重合とは異なる重合様式 (開環メタセシス重合) で分子鎖内に二重結合をもつポリマーに変換されることを見つけた。しかし、その生成機構は不明であった。1971 年、Chauvin (フランス) は上記のオレフィン不均化反応とシクロブテンなどの重合反応に対してカルベン錯体とメタラシクロブタンが関与する反応機構を提案した。Schrock (米国)、Grubbs (米国) らはこの機構の正しさを証明するとともに、高性能な錯体触

媒 (Mo 触媒: Schrock, Ru 触媒: Grubbs、図 4) を開発し有機合成の有用なツールとした (2005 年、Chauvin、Schrock、Grubbs が同時にノーベル賞を受賞)。これらの触媒は天然物や医農薬、ポリマー合成などにインパクトを与えている。すなわち、閉環メタセシス反応による中員環・大員環化合物の合成は天然物の合成に新しい戦略を提供した。また、開環メタセシス重合により機能性材料として有用な種々のシクロオレフィンポリマー (COP) が創出された。COP は工業的には、官能基をもつ一部の特殊品を除き、 WCl_6 と Et_2AlCl などの助触媒を用いて製造されることが多い。

一方、オレフィン重合用の錯体触媒の世界では Kaminsky (ドイツ) によるメタロセン触媒 [4 族メタロセン化合物/メチルアルミノキサン (MAO)] (図 4) の発見が科学・技術の両面から大きなインパクトを与えた。メタロセン触媒と呼ばれているがメタロセン化合物は既知であり、肝は Me_3Al の部分加水分解縮合物である助触媒 MAO の発見である。現在では MAO に代わる助触媒としてホウ素系化合物や粘土鉱物なども開発されている。

メタロセン触媒は均質なポリマーが製造できるという錯体触媒の特長を生かして、共重合ポリマーを中心として、不均一系の Ziegler-Natta 触媒品とは差別化された多くの高性能なポリオレフィンを生産し出した。最近では、メタロセン触媒に続くオレフィン重合用錯体触媒 (ポストメタロセン触媒) の開発も進んでいる。FI 触媒 (図 4) や Dow 社触媒 (図 4) などが知られており、これらの触媒により反応性 PE やブロックコポリマー、超高分子量 PE などの高付加価値ポリマーの製造が可能となった。すでに実用化も始まっている。

錯体触媒により生み出された高性能ポリマーは、その生産量こそ不均一系の Ziegler-Natta 触媒を用いた汎用ポリマーに比べて少ないが、差別化ポリマーとして先進国のポリオレフィン産業の競争力の維持・強化に貢献している。

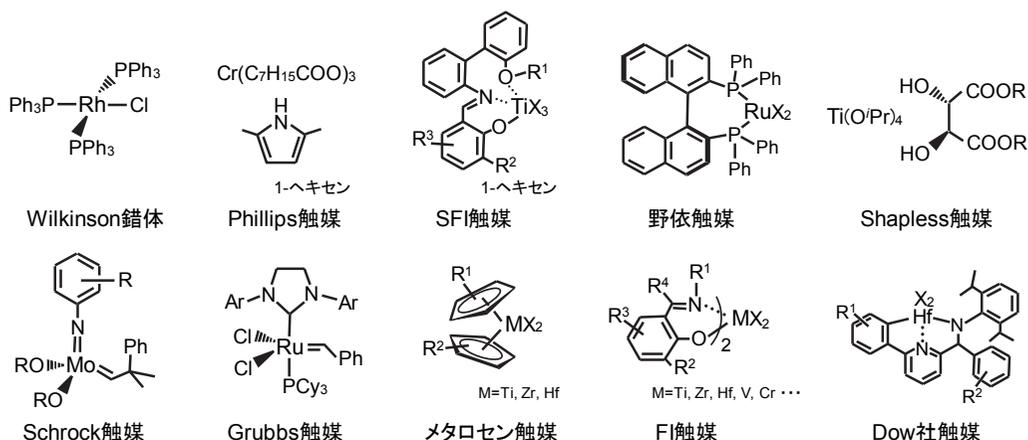


図 4. 代表的な錯体触媒の例 (助触媒等は省略した)

最後に生体触媒 (酵素、微生物、植物細胞) についてまとめたい。生体触媒は蛋白質をベースとする触媒であり、その精緻な構造から極めて高い選択性が実現できる。代表例はアルコール発酵 (酵母)、アミノ酸発酵 (コリネ型細菌) によるエタノールや種々のアミノ酸の製造である。また、生体触媒は化学反応にも展開可能であり、例えば酵素触媒 (ニトリルヒド

ラターゼ)を用いるアクリロニトリルからのアクリルアミドの製造(水和反応)が工業化されている(アクリロニトリル転化率 $\geq 99.9\%$ 、アクリルアミド選択率 $\geq 99.9\%$)。この生体触媒法は世界の製造法の主流(現行 Cu 触媒)になりつつある。さらに、近年の遺伝子組み換え技術の進歩により、従来の生体触媒では合成できなかった化合物の合成も可能となっている。すなわち、グルコースからの 1,3-プロパンジオール(酵母・細菌の混合培養)やコハク酸(酵母)の製造が既に工業化のステージにある。生体触媒により製造される化学品は差別化(汎用品ではない)ポリマーの原料用途であることが多い。

生体触媒の特長はセルロースやデンプンなどの再生可能資源の化学変換に優れていること、および温和な条件で高選択的に反応を進行させることである。従って、バイオマス資源の転換反応や高温・高圧(エネルギー多消費プロセス)、低収率、廃棄物(大量)生成などの課題を抱えている化学品製造への展開が期待できる。また、化学合成では製造困難な機能性化学品も重要なターゲットである。一方、生体触媒には、一般に低触媒安定性(寿命・耐久性)・低基質濃度・低生成物濃度に由来する、生産性の向上(コストダウン)という課題が存在する。固定床的な使い方のできる高活性生体触媒の開発が望まれる。

4.4. 環境問題と触媒

触媒の活躍する場は、もの作りだけではない。すなわち、触媒は環境負荷の少ない製造プロセスの実現や環境汚染物質の除去・分解により、環境の保全や浄化にも貢献している。ここで環境負荷の少ない製造プロセスとは副生物・廃棄物やエネルギー消費(=CO₂排出)の少ない製造プロセスを指す。

生活水準の向上によりエネルギーの消費量が増加し、また化学工業がその生産量を増大させた 1960 年代後半になると、エネルギー生産に伴う環境汚染物質や化学品生産時の副生物・廃棄物による環境汚染や公害問題が顕在化してきた。筆者の高校生時代(1970 年代前半)には大気中の NO_x と炭化水素が原因となる「光化学スモッグ」によりグラウンドでの体育の授業がしばしば中止されるなど、大気汚染は深刻であった。

環境汚染物質の除去や分解に関しては、既に紹介した原油に含まれる硫黄分(燃焼時に SO_x を生成)を除去する水素化脱硫(例、Co-Mo/Al₂O₃: 水素を共存させ硫黄を H₂S として回収)を始め、発電所の排煙中の NO_x を除去する排煙脱硝(例、V₂O₅-TiO₂; 還元剤 NH₃)、ダイオキシンの分解(例、WO₃-V₂O₅-TiO₂)、炭化水素・CO・NO_x を含有する自動車排ガスの浄化(例、Pt-Pd-Rh/Al₂O₃: 炭化水素・CO・NO_x の 3 成分を同時に除去するため「三元触媒」と呼ばれる)および有機物やアンモニアを含有する排水の処理(例、MnO₂/SiO₂-Al₂O₃)などは、いずれも高性能触媒の開発により達成された。さらに、関連して、触媒は一般家庭でガス漏れ検知、ストーブの完全燃焼、オーブンの汚れの除去、冷蔵庫の脱臭、空気清浄機やエアコンの消臭・脱臭や抗菌・殺菌・抗ウイルス機能などにより、快適な生活の実現に貢献している。

一方、環境負荷の少ない製造プロセスの実現については、その代表例は新触媒の開発による製造プロセスそのものの転換である。典型的な例は、反応試剤や使用触媒由来の無機化合物の副生がない製造プロセスへの転換である。エチレンからの酸化エチレン製造のクロロヒドリン法(副生物: HCl, CaCl₂)からの Ag 触媒による直接酸化法への転換や硫酸を用いるアクリロニトリルからのアクリルアミド製造(副生物: 硫酸)の Cu 触媒を用いる直接水合法への転換がその好例である。また、硫酸の代わりに高シリカゼオライトを触媒とする硫酸を副

生しない ϵ -カプロラクタムの製造（気相ベックマン転位、2003 年）は記憶に新しい画期的な製造プロセス転換である。

また、同一反応での環境負荷のより少ない製造プロセスの開発に関しては、すべての高性能触媒の開発が貢献している。ポリオレフィンの製造 [Ziegler-Natta 触媒の $MgCl_2$ 担持触媒化：触媒除去（脱灰：PE・PP）・副生物除去（脱アタ：PP）工程が不要]、メタノール製造（Zn-Cr 触媒 \Rightarrow Cu-Zn 触媒：反応の低温低圧化）、オキシ反応（Co 触媒 \Rightarrow Rh 触媒：反応の低温低圧化）、アルキルベンゼン製造（ $AlCl_3 \Rightarrow$ ゼオライト触媒：反応収率の向上、中和工程および排水処理不要）、ビスフェノール A 製造（HCl \Rightarrow イオン交換樹脂：中和工程および排水処理不要）などがその例である。上述の酸化エチレン製造に革新をもたらした Ag 触媒は、現在では Ag-Re 触媒に、またアクリルアミド製造の Cu 触媒も生体触媒（酵素）に置き換わりつつある（4.3. 参照）。触媒性能の向上は留まるところを知らない（研究開発を止めない限り）。

上記の高性能触媒は、副生物や廃棄物の削減により製造プロセスのシンプル化を実現するとともに、多くの場合、反応条件のマイルド化も達成した。この製造プロセスのシンプル化と反応条件のマイルド化により、高性能触媒はエネルギー消費の削減（ $=CO_2$ 排出量の削減）にも貢献している。しかし、これらの高性能触媒の開発は「コストダウン」を目的として行ったものであり、 CO_2 排出の少ない製造プロセスの実現は、その結果である。例えば、オキシ反応に対して Rh 触媒は Co 触媒に比べて活性、選択性、反応条件ともに優れており、エネルギー消費（ $=CO_2$ 排出）は少ない。しかし、Rh 金属が高価であること、および高級オレフィンに対する相対的な反応性の低さから Co 触媒が用いられることの方が現在では多い。

地球温暖化の進行により、陸上、海洋両方において異変が起きつつある。¹¹⁾ すなわち、陸上では集中豪雨、突風や竜巻、猛暑、日照不足などが顕在化している。一方、海洋では酸性化の進行により CO_3^{2-} の濃度が低下して $CaCO_3$ を殻や骨格とするプランクトン（食物連鎖下位）が減少し始めている。持続可能な社会の実現のためには CO_2 排出量の削減は、今や待ったなしの状況にある。今後は CO_2 の排出はコストとなり、コスト構造の中でその重みを増していくと予想される。従って、 CO_2 の排出削減を可能とする新触媒や新製造プロセスの開発は重要である。これらの技術は、自社における実施に加えて、グローバルに触媒ビジネスやライセンスビジネスとして期待できる。

化学産業は電力、鉄鋼に次いで CO_2 の排出量が多いといわれる。¹²⁾ 現状の化学産業では、ナフサの熱分解によるオレフィン類の製造 [+0.9 t- CO_2 排出/1 t-エチレン・プロピレン製造] およびメタンの水蒸気改質による水素製造 [+7.7 t- CO_2 排出/1 t-水素製造] において多量の CO_2 が排出されている。いずれも吸熱反応であり、かつ高温で実施されるため投入されるエネルギーが大きいためである。これらは確立された技術ではあるが CO_2 排出という視点では課題のある技術である。 CO_2 排出の少ないオレフィン類、水素の製造技術の開発は触媒技術開発において優先順位の高い重要なターゲットである。

本章の締めとして、触媒技術開発における日本企業の貢献を強調する予定であった。しかし、欧米化学企業のホームページ（R&D）を眺めて、その気はなくなった。欧米化学企業、恐るべし！

5. 触媒の研究開発・研究開発手法の変化

触媒の研究開発やその手法に大きな変化が起きつつあると感じている。

まず、企業の研究開発が変化したと思う。かつては、Phillips 触媒 (PE) やメタセシス反応の発見、SOHIO 法 (アクリロニトリル) の開発、Wacker 反応 (アセトアルデヒド) の開発、 MgCl_2 担持型 Ziegler-Natta 触媒 (PE・PP) の開発、Pd 触媒による亜硝酸メチルと CO からのシウ酸ジメチル・炭酸ジメチル製造技術の開発、パーキンソン病治療薬 (L-DOPA) の合成など企業の独自研究から新しい科学が生まれて、実用化されることも多かった。1980 年以降では、ブタジエンのジアセトキシル化反应用 Pd-Te/活性炭触媒の開発、プロピレンから酢酸アリルを製造する Pd 触媒の開発、ビニルノルボルネンをエチリデンノルボルネンに異性化させる固体超強塩基触媒 ($\text{NaOH-Na-Al}_2\text{O}_3$) の開発、芳香族カルボン酸の水素還元により対応するアルデヒドを直接製造する Cr-ZrO₂ 触媒の開発、アリルアルコールのオキシ反应用 Rh 触媒 (1,4-ブタンジオール) の開発がその例である。また、比較的最近の例として、テトラヒドロフランの開環重合用 ZrO₂/SiO₂ 触媒、ポストメタロセン触媒、ポストメタロセン触媒用 MgCl₂ 担体・助触媒、気相ベックマン転位用のゼオライト触媒、HCl 酸化用 RuO₂/TiO₂ 触媒、メタクロレインとメタノールからのメタクリル酸メチル製造 (直接メタノール法) 用 Pd-Pb 触媒・Au-NiO_x 触媒、エチレンの選択的オリゴメリ化触媒の開発などを挙げるができる。

しかし、現在ではその数は非常に少なくなっている。¹³⁾ 化学の成熟化が進むとともに企業の研究開発が「既存技術の組み合わせが重要」である機能化学品にシフトしていることが主たる原因であり、やむを得ない面もある。しかし、科学をやらないということが科学に興味がない (科学を知らない) ということに繋がっている気がする。最近、科学の話ができる企業研究者が減っているという話をアカデミアから聞くことも多い。

企業の研究開発では、その突破口を新しい科学に求めることは重要である。¹⁴⁻¹⁶⁾ また、科学に裏付けられた技術は強い。近年、技術の幅が拡大して、その水準も向上している。さらに、情報技術 (IT) の進歩と普及により情報化社会が到来し、科学と技術の距離が近くなってきた。その結果、短時間で科学が技術に結びつく可能性が大きくなってきている。科学抜きでの競争力ある新技術の開発はあり得ない。企業研究者にとって科学を知ることは、MOT (技術経営) を勉強するのと同様に重要である。¹⁷⁾

アカデミアに目を向けると、新しい科学は確実に育っていると感じる。科学をアカデミアに求める企業人として心強く思う。日本の科学の地盤沈下を指摘する声は多いが、トップクラスの研究者は健在である (表 2: 三井化学触媒科学賞受賞者)。これらトップの科学を新技術に繋げたい。

次に、研究開発の手法の変化である。基盤技術として XAFS、NMR、TEM、SEM、STM などの分析法の飛躍的な進歩は、触媒の研究開発に大きなインパクトを与えるとともに、その効率化にも貢献している。さらに、最近のハイスループットスクリーニング (HTS)、計算科学、人工知能 (AI) の進歩・進化は、今後の研究開発を本質的に変えてしまう可能性すらある。

HTS はもともと創薬を目的として開発されたものである。しかし、合成・精製・分析手法や自動化の進歩により触媒開発にも適用可能となった。オレフィン重合触媒の分野では、1日に研究者 1 名 2 年分の実験量である 1,000 件以上の評価が可能なシステムが開発されており、既に発見された触媒の実用化も始まっている。⁹⁾ さらに、最近では、夢のポリマーといわれたブロックコポリマーの製造を可能とする触媒系 (触媒 2 種、助触媒、連鎖移動剤の組み合わせ) が発見され、実用化も達成された。この成果を知り、HTS にはかなわないという

気持ちを強くした。しかし、「何をやるか、どこを攻めるか」を考えるのは研究者であり、この意味で HTS には、まだ人間味が残っている（計算科学・AI とは異なる）。事実、同じ HTS システムを導入してもアウトプットの大きさは企業により異なる。HTS に使われる研究者ではなく、HTS を使う研究者でありたい。

計算科学の加速度的な進歩は、自らの経験を通して実感している。¹⁸⁻²¹⁾ 筆者が触媒の研究を始めた 1980 年代は、まだ *ab initio* 分子軌道法は一般的ではなく、半経験的分子軌道法を解析に用いていた。当時は、遷移金属を扱うことが困難であったため、触媒配位子の電子状態の計算を行い、予測や実験結果に合う場合にのみ採用するという随分身勝手な使い方をしてきた。

表 2. 三井化学触媒科学賞受賞者

年		受賞者	国籍	業績
2005		E. N. Jacobsen	米国	不斉酸化・加水分解・炭素-炭素結合生成反応に向けた不斉触媒の開発
"		小林 修	日本	環境調和型有機合成を指向した新触媒の開発
"	奨励賞	桑野 良一	日本	新規不斉触媒と遷移金属触媒反応の開発
"	"	伊丹 健一郎	日本	着脱可能な配位性制御基を用いた新合成方法論の開拓
2007		侯 召民	中国	新しい希土類金属錯体触媒による重合反応の開発
"		G. C. Fu	米国	新概念触媒に基づくカップリング反応と不斉合成反応
"	奨励賞	寺尾 潤	日本	陰イオン性遷移金属錯体を鍵触媒中間体とする炭素結合生成反応
"	"	陳 志宏	中国	重合反応における弱い吸引性相互作用の重要性の提示
2009		J. F. Hartwig	米国	C-H結合活性化および高効率カップリング反応などの新触媒反応の開発
"		野崎 京子	日本	極性モノマーの配位共重合のための新しい触媒の開発
"	奨励賞	松永 茂樹	日本	不斉配位子設計に基づく多中心触媒反応の開発
"	"	中尾 佳亮	日本	炭素-炭素結合形成付加反応のための協働金属触媒の開発
2011		D. MacMillan	米国	有機触媒の新しい展開
"	奨励賞	山口 和也	日本	金属水酸化物の特性に基づく高活性不均一触媒の開発
"	"	依光 英樹	日本	不飽和アルコールと有機ハロゲン化物のパラジウムによる触媒反応の開発
2014		F. D. Toste	米国	均一系触媒および不斉対アニオン触媒を含む触媒反応開発
"	奨励賞	千葉 俊介	日本	含窒素複素環化合物の合成を指向した一電子移動型レドックス触媒系の開発
"	"	熊谷 直哉	日本	協奏機能型不斉触媒の開発と医薬品の高効率不斉合成への応用
2016		S. S. Stahl	米国	有機化合物の選択的空気酸化触媒の開発
"	奨励賞	N. K. Garg	米国	卑金属触媒、高ひずみ化学種を利用したヘテロ環化合物の新規合成法の開発
"	"	伊藤 慎庫	日本	革新的逆合成に基づく機能性高分子用新触媒および重合反応の開発

参考 <https://www.mitsuichem.com/jp/techno/csa/prize.htm>

しかし、1990 年代に普及した密度汎関数 (DFT) 法は有用であり、オレフィン重合触媒やエチレンの選択的オリゴメリ化触媒など錯体触媒の開発に必須の手段となった。特に、リビング重合および 1-へキセンの生成メカニズムの解析は DFT 法なしでは不可能であった。また、分子力場法と DFT 法を組み合わせた QM/MM 法により、C₂ 対称性 FI 触媒によるシンジオタクチック PP の生成は、重合活性種が異性化 (Δ 体 \rightleftharpoons Λ 体) しながらプロピレンの挿入が起こるというダイナミックな機構によることが明らかにされた。最近では、反応の動的挙動を追跡できる混合 MC/MD 法が開発され、実験では得られない凝集系での情報が得られるようになっている。ポリマーの架橋反応・グラフト化反応・劣化反応の解析など産業界のニーズに応えることが期待される。

さらに、最近、非調和下方歪追跡法 (ADDF) や人工力誘起反応法 (AFIR) をベースとした画期的な反応経路自動探索法が開発され、この方法により網羅的な反応経路の探索が可能となった。反応機構や構造を推定して、その妥当性を評価する研究者主導の従来法とは一線

を画する技術であり、新化合物や新反応、新反応機構を計算科学が自ら見つけ出すことも期待できる。

計算科学は比較的新しい分野であるが、これまでに 1981 年の福井、Hoffmann (米国)、1998 年の Kohn (米国)、Pople (英国) および 2013 年には Karplus (米国)、Levitt (米国)、Warshel (米国) の合わせて 7 名がノーベル賞を受賞している。この分野の急速な進展と科学・技術への貢献の大きさを象徴している。

最後に、AI を活用した触媒開発が現実味を帯びてきている。囲碁や将棋など「ルールとゴール (答え) があるもの」に対して AI は圧倒的に強い。従って、ルールとゴールが明らかな「触媒構造や反応条件の最適化」に AI は有効に活用できると思われる。一方、新触媒の開発など研究者の力をもってしても困難な領域で AI が力を発揮するには「ルール」と「ゴール」が明確であることが重要である。

AI の活用では、AI にルールとゴールを正しく認識させるのが研究者の役割だと思う。AI が正しいルールを見つけるためには信頼性の高いデータが必要である。固体触媒の場合は、回り道のようなあっても自らデータを取るのが確実であると思う。また、正しいゴールの認識には、ゴールになるべく近い質の高いデータが有効である。これには選択率が 100% である生体触媒の「構造および反応成績データ」が有用であろう。生体触媒の科学は、今後、AI へのゴール指南役の 1 つとして、その重要性が増すと予想される。触媒の分野では、AI に固体・錯体・生体触媒の触媒作用の統合を期待している。さらに、狙う反応の最高性能触媒と最低コスト触媒の両方の提示も期待したい。しかし、これは望蜀であろうか。

HTS・計算科学・AI の三者を協働させる触媒開発には期待と恐怖の両方を感じている。海外では既の実施されていると推察するが、国内においても CREST「多様な天然炭素資源を活用する革新的触媒の創製」において、三者の協働によりメタンの資源化触媒の開発を目指す PJ が立ち上がった。²²⁾ 何が分かり、どんな結果が得られるか? 楽しみである。

6. 今後の触媒の研究開発

筆者の目から見た触媒の科学・技術の歴史をまとめた。触媒科学がスタートして 120 年余りを経て、現在の触媒科学・技術は極めて高いレベルに到達している。もの作りという意味では極限に近づいていると感じる。一方、もの作りに対して CO₂ 排出の削減という新たな課題が突きつけられている。この課題は、これからの触媒が進むべき方向を示している。今後の触媒の研究開発は CO₂ の排出問題とは切り離せない。^{23, 24)}

テレフタル酸や酸化エチレン、メタクリル酸メチルなどに代表される汎用化学品 (モノマー) の製造は、多くの場合、原料の高転化率、目的化合物の高選択率が既に達成されており、触媒性能を向上させる余地は少ない。また、これらの化学品は製造コストの大半を原材料費が占めることが多いため、触媒性能向上のメリットは大きくない。さらに、グローバル化の進行により化学品は世界レベルでの競争となっている。従って、企業での研究開発は「世界で戦える化学品」でなければ実施する意味はない。日本企業に限れば、世界で戦える化学品 (モノマー) の数はそう多くはない。国内では、限られた企業が世界戦略をもつ化学品モノマーの製造技術をさらに磨くという方向になると思われる。ここではアカデミアが入り込む余地はないだろう。²⁵⁾

なお、フェノールやテレフタル酸のベンゼンからの直接合成、プロピレンからの酸化プロ

ピレンの直接合成、メタンからのメタノールやエチレンの選択的合成などの製法転換／革新技術の開発は、競合関係を一変させる可能性があるため、企業にとって魅力的である。¹¹⁾しかし、企業単独での研究開発には限界があるだろう。成功させるにはアカデミア発の科学が必須であると思う。

一方、ポリマー製造用触媒の開発は状況がかなり異なる。化学品モノマーは分子構造が明確で「変えしろがない」ため触媒に求められるのは、目的化合物の純度と色さクリアすれば、あとはコストのみという〇×のはっきりした世界である。また、技術と製品が 1:1 で対応することが多いため、開発した技術の応用・転用が効きにくい。対照的に、ポリマーは分子構造の多様性が大きい（「変えしろが大きい」）ため達成できる物性の幅は広い。^{10, 26)}さらに、ポリマー構造と物性の関係は未だ十分には解明されていない。従って、ポリマーは潜在的に様々な用途への適応性があり、その出口は広い。仮に、狙ったポリマーの製造が達成できなくても、特徴のあるポリマー物性が実現できれば、その特徴を生かした展開も可能である（事実、そういう事例も多い）。従って、高性能・高機能ポリマーの創出を目指す触媒の研究開発は引き続き活発に行われると考えられる。

高性能・高機能ポリマーの開発には 2 つの方向がある。1 つは既存のモノマーを用いて、触媒により分子構造を精密に制御したポリマーの創出、もう 1 つは新しいモノマーの開発による新ポリマーの創製である。事業化という意味では、後者のハードルはかなり高い。企業では前者が、またアカデミアは後者の研究開発が中心になるだろう。

ポリマーは、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、配位アニオン重合、縮合重合など様々な重合法を用いて製造されている。これらの中で、配位アニオン重合がポリマー構造の制御に最も優れている。配位アニオン重合で製造されるのはポリオレフィンである。ポリオレフィンは材料としてのポテンシャルが高いだけではなく、そのビジネス規模も大きい（これは大切）。²⁶⁾ 高性能・高機能ポリオレフィンであっても数万トン～数十万トン／年という大きな規模でのビジネスが可能である。収益とともに、日本では、その生産量からナフサクラッカーの競争力の維持・強化も期待できる。従って、ポリマー製造触媒の開発では、オレフィン重合触媒の研究開発が中心になると思われる。一方、ポリオレフィン以外のポリマー製造触媒については新触媒の開発ではなく既存触媒の改良が主になると考えられる。その研究開発は、差別化ポリマーと位置付ける企業を中心として行われるだろう。

最後に、前述の通り、今後の触媒技術開発の方向として特に重要であるのは CO₂ の排出削減に貢献する技術の創出である。そのためには、「多工程プロセスの短工程化」、「リサイクル量の削減（原料、溶剤）」、「高温吸熱反応の低温化」、「高圧反応の低圧化」などが大きなターゲットになる。高活性触媒にとどまらず多機能触媒、さらには新しい反応ルートや新しい素反応を可能とする触媒の開発も求められる。実現には新しい科学と先端技術の融合が必須である。産学連携がカギになると思う。

上記の触媒の開発により CO₂ の排出量削減は可能である。しかし、それでも CO₂ の絶対量は増え続ける。持続可能な社会を実現するためには、「CO₂ の絶対量を削減」させる技術の開発が必要である。実現には、太陽光などの自然エネルギーをエネルギー源として CO₂ を資源化（還元）しなければならない。これに対応して、最近、人工光合成の研究が活発化している。太陽光を用いる水からの水素製造とともに水および CO₂ を原料とする CO、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールやメタンなどの合成が検討されている。これらの中でインパクト

が圧倒的に大きいのは水素の製造である。この水素を用いる CO₂からのメタノール製造では「CO₂の絶対量を削減」させることができる。さらに、このメタノールを原料とすれば環境に優しいエチレン、プロピレンやガソリンなどが製造できる。^{10,11,26)} また、この水素をアンモニア製造 (Haber-Bosch 法) に用いれば CO₂の排出を大幅に減らすことが可能となる。実現すれば、「空気と水からパンを作る」新技術となる。⁸⁾

水素以外を目的とする人工光合成については、スケールアップの容易さ、生産性、生成物の分離・精製の容易さなどからターゲットの絞り込みが必要である。水に溶解する生成物では実用化は難しい。¹¹⁾ もの作りのカギは触媒である。しかし、もの作りは触媒反応だけでは成り立たない。入口 (原料確保) から出口 (分離・精製) まで繋がって初めて成り立つ。

7. おわりに

人類の豊かさを実現する原動力となった触媒の科学・技術の歴史を俯瞰し、今後の触媒の研究開発について私見を述べた。触媒は「欲しいものを効率的につくる道具」である。従って、本質的に省エネ・省資源・低廃棄物という人類の目指す方向に合致している。触媒の研究開発興隆の最大の理由はここにある。「効率的なもの作り」という触媒の役割は未来永劫変わらないだろう。しかし、今後は、この役割に加えて、持続可能な社会を実現するために CO₂の排出量削減さらには CO₂の絶対量の削減に貢献することが求められる。これまで CO₂の排出量削減は、多くの場合、コストダウンを目指す触媒開発の結果として達成されてきた。今後は、「CO₂の排出量削減を目的」とした研究開発の重要性が増すだろう。一方、自然エネルギーを利用した CO₂の絶対量削減 (資源化) は極めて難易度の高い課題である。しかし、時間がかかっても必ず達成できるはずである。原理的に可能な反応だからである。持続可能な社会の実現を先導するのは触媒である。

謝辞

本稿の執筆にあたり、内容についてのディスカッションとともに、資料やデータを提供いただいた市川真一郎・博士、中野隆志・博士、和田光史・博士の3氏に深謝します。

文献

[全体]

- 1) 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英, 新版 新しい触媒化学, 三共出版 (2013)
- 2) 田中庸裕, 山下弘巳 編著, 触媒化学 基礎から応用まで, 講談社 (2017)
- 3) 山下弘巳, 田中庸裕ほか, 触媒・光触媒の科学入門, 講談社サイエンティフィック (2006)
- 4) 中沢浩, 小坂田耕太郎 編著, 有機金属化学, 三共出版 (2010)
- 5) 触媒学会出版委員会 編者, わが国の工業触媒の歴史, 触媒学会 (2018)
- 6) 改訂 2 版 触媒の話, 触媒工業協会技術委員会編, 化学工業日報社 (2007)
- 7) 藤田照典, 21 世紀の触媒科学, 新たなイノベーションに向けて, 化学経済, 2007 年 1 月号 [2-6 章]
- 8) 藤田照典, 市川真一郎, エネルギー・資源, **38**, 110-113 (2017)
- 9) 尾中篤, 藤田照典ほか, 座談会, 触媒, **42**, 546-551 (2000)

- 10) 永原肇, 藤田照典ほか, 座談会, プラスチックスエージ, 2009年1月号, 53-80p
- 11) 市川真一郎, 藤田照典, エネルギー・資源, **38**, 126-130 (2017)
- 12) 化学産業のライフサイクルでの CO₂ 排出は世界で 33 億トン (2005 年) であるが、断熱材や軽量材料により 36 億トンの排出削減に貢献している (国内および世界における化学製品のライフサイクル評価 第3版, 日本化学工業協会, 2014年3月)。
- 13) 藤田照典, 時評, 触媒, **59**, 241 (2017)
- 14) 藤田照典, 企業研究者たちの感動の瞬間, 有機合成化学協会・日本プロセス化学会編, 177-181p, 化学同人 (2017)
- 15) 藤田照典, 人材評価, 179-185p, 技術情報協会 (2011)
- 16) 藤田照典, 未来材料, 2009年5月号 60-62p
- 17) 藤田照典, 新規 R&D テーマを設定するための経営層への効果的な説明・説得の仕方, 127-131p, 技術情報協会 (2017)
- 18) M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Eur. J.*, **9**, 2396-2403 (2003)
- 19) T. Matsugi, T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1264-1277 (2008)
- 20) H. Makio, T. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1532-1544 (2009)
- 21) H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.*, **111**, 2363-2449 (2011)
- 22) http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research_area/ongoing/bunyah27-3.html
- 23) 阿尻雅文, 藤田照典ほか, 日本学術会議, 記録, SCJ 第 23 期-290919-23541200-068 (2017)
- 24) 藤田照典, 辰巳敬ほか, 日本学術会議, 記録, SCJ 第 22 期-260901-22641200-039 (2014)
- 25) 藤田照典, 元気な会社からの「企業だより」, 日本化学会編, 7-11p, 化学工業日報社 (2008)
- 26) 藤田照典, 素描, 高分子, **59**, 1 (2010)