

触媒技術の動向と展望 2020

— 目次 —

第一編 触媒研究の動向と展望

1. 時評「イノベーションを目指せるか」
東京工業大学名誉教授・触媒学会名誉会員 岩本正和 3
2. 触媒年鑑に寄せて「朋有り遠方より来たる，亦た楽しからずや」
2019年度触媒学会会長・大阪大学 山下弘巳 5
3. 分野別触媒研究の現状と将来動向
 - [3-1] 触媒材料
 - (a)金属触媒
金属触媒～金ナノ粒子触媒の動向～
首都大学東京 村山 徹 8
 - (b)酸化物触媒
ポリオキシメタレートの精密設計と触媒作用
東京大学 鈴木康介・山口和也 21
 - (c)錯体・有機合成触媒
錯体触媒によるアンモニア合成の研究
東京大学 田邊資明・西林仁昭 31
 - (d)新触媒
窒化ホウ素の触媒機能
九州大学 高垣 敦 43
 - [3-2] 触媒反応
 - (a)高分子分野
有機金属錯体触媒を用いる重合反応
東京工業大学 小坂田耕太郎 53
 - (b)資源・エネルギー変換分野
バイオマス由来資源の原料変換のための触媒プロセス
千葉大学 佐藤智司 63
 - (c)環境触媒分野
金属薄膜を用いる三元触媒開発の試み
熊本大学 町田正人 73
 - (d)光触媒分野
プラズマモニク光触媒
近畿大学 古南 博・田中淳皓 83
 - (e)電極触媒分野
触媒化学プロセスを目指した電極触媒反応の開拓
東京工業大学 山中一郎 93

[3-3] 触媒解析			
(a) キャラクターリゼーション分野			
表面科学的手法による触媒研究の動向と課題	筑波大学	武安光太郎・中村潤児	103
(b) コンピュータ利用分野			
金属酸化物表面におけるメタン活性化の理論的研究	九州大学	辻 雄太・岡澤一樹・吉澤一成	116
[3-4] 先端技術			
(a) ペトロリオミクス技術開発	(一財) 石油エネルギー技術センター	中村 勉	127
(b) 酸水素化物の触媒活性	京都大学	小林洋治	137
4. 2019年の科学技術政策動向および触媒関連国家プロジェクトの状況	産業技術総合研究所	花岡隆昌	149
5. 特別寄稿			
データ科学を用いた触媒設計・開発	北海道大学	宮里一旗・高橋啓介	159

第二編 工業触媒の技術と動向

1. 触媒工業の概況について	(一社) 触媒工業協会	伊藤宏行	169
2. エンジニアリング会社から見た最近のプラントビジネスとプロセスの動向	東洋エンジニアリング (株)	寺井 聡	177
3. 触媒が関わる主要プロジェクトの動向		年鑑出版委員会	190
4. 工業触媒注目技術			
[4-1] プロパンを原料とするアクリロニトリル合成 – プロセスの開発と工業化 –	旭化成 (株)	駒田 悟・日名子英範・加藤高明・ 館野恵理・大山剛輔	198
[4-2] FCV 用電極触媒の開発-	トヨタ自動車 (株)	水谷宣明・原 尚之	208
5. 2019年の海外の触媒関連技術動向	早稲田大学	関根 泰	216
	アイシーラボ	室井高城	
6. 2019年の国内の触媒関連技術動向	早稲田大学	関根 泰・常木英昭	243

第三編 国際会議の記録

1. 国内開催国際会議から			
[1] The 4th International Symposium on Hydrogen Energy-based Society			

	首都大学東京	宍戸哲也	271
[2] International Symposium on Porous Materials 2019			
	東京工業大学	横井俊之	273
[3] 第8回アジアポリオレフィンワークショップ			
	広島大学	塩野 毅	275
2. 海外開催国際会議から			
[1] The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (KJCS17)			
	首都大学東京	相原健司	277
[2] 12th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 12)			
	東京工業大学	西川祐太	279
[3] 19th International Zeolite Conference (IZC '19)			
	東京大学	茂木堯彦	280
[4] The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8)			
	早稲田大学	鳥本万貴	282
[5] 14th EuropaCat-European Congress on catalysis (EuropaCat 2019)			
	名古屋大学	村田和優	284

第四編 触媒学会活動記録

1. 2019年度表彰受賞者および業績一覧			287
2. 2018年度触媒学会受賞技術			
[1] 学会賞（技術部門）			
高活性・高選択的クロム系エチレン三量化触媒の開発			
	三菱ケミカル（株）	青島敬之・岩出慎二・ 横山和之・金子清貴	288
	（株）三菱ケミカルホールディングス	浦田尚男	
[2] 技術進歩賞			
超臨界二酸化炭素中でのニトロ化合物の水素化によるクロロアニリンの高効率合成			
	三井化学（株）	市川真一郎	297
3. 2019年度触媒討論会の記録			299
4. 第123回触媒討論会注目発表			
[1] NO-CO反応に高い活性・選択性を示すPd(In _{0.33} Cu _{0.67})擬二元系合金の開発とその作用機構			
	北海道大*1・京大触媒電池*2	古川森也*1,2・全 載完*1・ 今 健一*1・清水研一*1,2	303
[2] Sr-Fe系複合酸化物のNO _x 酸化および吸着特性			
	京都大*1・京大触媒電池*2	玉井和樹*1・細川三郎*1,2・朝倉博行*1,2・ 寺村謙太郎*1,2・田中庸裕*1,2	304
[3] BaO添加CaH ₂ 担持Ruによる効率的アンモニア合成			
	東京工業大学	服部真史・新井智尋・多田朋史・ 北野政明・原 亨和・細野秀雄	305

[4] フラボノイド選択的合成の鍵となる担持ナノ粒子触媒の新奇触媒作用	306
東京大学 谷田部孝文・金 雄傑・ 水野哲孝・山口和也	
5. 触媒 Vol.61 (2019) 総索引	308
6. 部会・研究会アニュアルレポート	
[1] 参照触媒部会	312
[2] ファインケミカルズ合成触媒研究会	314
[3] 有機金属研究会	316
[4] コンピュータの利用研究会	318
[5] 生体関連触媒研究会	320
[6] 界面分子変換研究会	322
[7] 高難度選択酸化反応研究会	324
[8] 水素の製造と利用のための触媒技術研究会	325
[9] 天然ガス転換触媒研究会	327
[10] 規則性多孔体研究会	328
[11] ナノ構造触媒研究会	330
[12] 燃料電池関連触媒研究会	332
[13] 光触媒研究会	334
[14] 環境触媒研究会	335
[15] 工業触媒研究会	336
[16] バイオマス変換触媒研究会	338
[17] 固体酸触媒の原理と応用研究会	340
[18] 元素戦略研究会	341
7. 各支部活動記録	
[1] 北海道支部活動記録	342
[2] 東日本支部活動記録	345
[3] 西日本支部活動記録	347
8. 2019年触媒学会活動カレンダー	350
第五編 工業触媒リスト	355
執筆者索引	405
編集後記	407

(注) 首都大学東京は、2020年4月より東京都立大学に名称変更の予定

[3-2-b] 触媒反応 資源・エネルギー変換分野

バイオマス由来資源の原料変換のための 触媒プロセス

千葉大学大学院工学研究院 佐藤智司

1. はじめに

化石資源変換における既存の触媒技術は、バルクケミカルズを変換する触媒とファインケミカルズを変換する触媒とに大きく分けられる。後者では高度な生成物選択性が求められる一方で、前者では高い収率すなわち、高い活性・選択性に加えて触媒寿命も最終的なプロセス設計時には重要な要素である。バイオマス由来資源の変換における研究対象は燃料油と化成品の2つに大別できると思う。多くの触媒研究が初期段階で「活性・選択性」に重きを置いてスクリーニングされることは、仕方ないことである。しかし、基礎研究段階でも触媒寿命の予測も考慮した研究を考えておく必要があると筆者は思っている。本稿で述べる著者らによる研究例はすべて気相流通系における接触反応に関するものであり、大学での触媒研究において触媒の劣化も考慮しながら触媒開発を検討した例を紹介する。

バイオマス資源から誘導される化学原料にグリセリン¹⁻³⁾、乳酸⁶⁾、フルフラール、レブリン酸 (LA)⁴⁻⁹⁾、ブタンジオール (BDO) 類¹⁰⁻¹²⁾などが挙げられ、関連する触媒変換技術がすでに総説に紹介されている。本稿では、バイオマス由来の化学原料として LA と BDO の2つを取り上げ、これら原料からの有用化成品への誘導について著者らが行ってきた触媒系を他の触媒系と比較しながら触媒機能について解説する。

2. レブリン酸からの誘導化成品

LA から誘導される化成品を図1にまとめた。LA はセルロース、ヘミセルロースから誘導可能であり、直接、食品香料に用いられるほか、医薬品や化成品の原料として注目されているバイオマス誘導品の上流に位置する化成品である。LA から図1に示すアンゲリカラクトン (ALs)、 γ -バレロラクトン (GVL)、1,4-ペンタンジオール (PDO)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) を生成できる⁴⁻⁹⁾。これらの誘導について、以下に順に述べる。

2.1 アンゲリカラクトン生成

ALs は不飽和ラクトンであり、C=C 結合位置により α 、 β 、 γ の3種異性体が存在する。LA の脱水環化の一次生成物は α 異性体であるが、酸触媒により容易に熱的な平衡組成となる。また、重合性が高く2量体、3量体は燃料としての利用も考えられている。ALs は、硫酸触媒を用いた反応蒸留操作により LA の脱水ラクトン化反応の平衡により生成した ALs を水とともに取り出すことでほぼ定量的に生成できる¹³⁾。

[3-2-e] 触媒反応 電極触媒分野

触媒化学プロセスを目指した電極触媒反応の開拓

東京工業大学物質理工学院応用化学系 山中一郎

1. はじめに

酸化反応および還元反応は化学工業の観点から極めて重要であり、触媒が最も活躍できる反応でもある。酸素分子を用いた酸化反応の場合、反応物を部分酸化して負荷価値の高い含酸素化合物に変換するとき、反応物は酸化され酸素分子は還元される。この対になった酸化と還元を制御する役割を触媒が担っている。酸化還元反応対は必然的にプラスとマイナスの電荷の移動を伴い、反応全体としてはバランスされる。この際、電子の移動だけではなく、水素イオンや酸素イオンなどのイオン種の移動も並行して進行する。この複雑な化学的変化を、固体触媒の場合は触媒表面層とバルク層が連携して進行させている。この概念は水素分子で反応物を水素化する還元反応の場合も成立する。

上記した対の酸化と還元を物理的に分離した状態で進行させることが出来れば、各々の反応について触媒を適切化でき、既存反応の高効率化あるいは高難度反応を実現できる可能性がある。具体的にはイオン伝導体と電極触媒を接合させた電解ユニットを用いることで、酸化反応場と還元反応場が物理的に分離可能となり、また酸化触媒と還元触媒を個別に選択することが可能となる。また電解ユニットを隔膜として機能させれば、酸化物と還元物の分離も可能となる。このような特性を利用することで、これまでの触媒反応では実現が困難であった難度の高い化学転換、合成反応を実現できる可能性がある。電解質膜(Nafion-H)と作用極を接合させたものを液相電解合成に応用した例は、古くは H.S. Langer¹⁾ や 2) Ogumi²⁾ らにより先進的事例が報告されている。著者らの仕事は、電解質膜、作用極と対極を接合させた電解ユニットを気相反応へ適用し、発展的に触媒化学プロセスに結びつく可能性のある化学転換・合成反応に適用し、新電極触媒の開発とその作用機構および反応機構を解明し、進化させていることを特徴としている。以下特徴的の反応場、電極触媒作用および反応機構について紹介する。

2. 最初の試み

上述コンセプトに従い、水素イオンを選択透過する固体高分子電解質の Nafion-H 膜を用い、この両面に無電解めっきにより Pt 黒を析出させて電極とした Pt-black|Nafion-H|Pt-black 電解ユニットを作製した。

図 1 は、メタノール/He 気流中に Pt-black|Nafion-H|Pt-black 電解ユニットを設置し、メタノールの気相電解を行った際の模式図である。両極間に電圧を印加すると、メタノールが電気化学的にアノードで酸化された生成物、ギ酸メチル、メチラール、少量の二酸化炭素とカソードで還元されて生成した水素が検出された。メタノールの酸化は、

[3-4-a] 先端技術

ペトロリオミクス技術開発

(一財) 石油エネルギー技術センター 中村 勉

1. はじめに

原油は無数の化合物からなる超多成分系の混合物であり、特に重質油は化学構造が複雑で分子数も極めて多いので、分子論に基づく科学的な取り扱いが困難であった。重質油の分子組成を知るため、一般性状や平均構造といったアプローチがこれまでになされてきたが、2000年代初頭にフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer, FT-ICR MS) が登場し、重質油に含まれる分子を網羅的に解析することが可能となった。石油エネルギー技術センター (JPEC) では石油精製における先進的な技術開発の一つとして、この FT-ICR MS を用いた重質油の詳細組成構造解析技術を核とする「ペトロリオミクス技術」の開発に取り組んできた。ペトロリオミクスとは、ペトロリウム (petroleum) に網羅的な解析に基づく学問体系を示すギリシャ語由来の接尾辞であるオミクス (omics) を付加した造語であり、原油の中に含まれる成分を分子レベルで説明し、石油精製プロセスでの反応や流動挙動を解析・予測する方法論である。重質油に関する技術開発では、これまで分子レベルで組成情報を用いずに、沸点などでラмпされた成分や経験値をベースに反応解析や流動挙動を解析してきた。ペトロリオミクスは分子レベルの詳細な組成情報から導き出される論理的解決に基づき、精度の高い解析・予測を実現できる技術である。その技術体系を図 1 に示す。重質油に含まれる成分の構造や組成を明らかにすることはもちろんであるが、構造表記をプロセス解析用シミュレーション等で活用しやすい方法で行い、実用的な技術体系に仕上げた点が JPEC における技術開発の特徴である。本稿ではペトロリオミクスの基盤技術と石油精製分野における応用事例を紹介する。

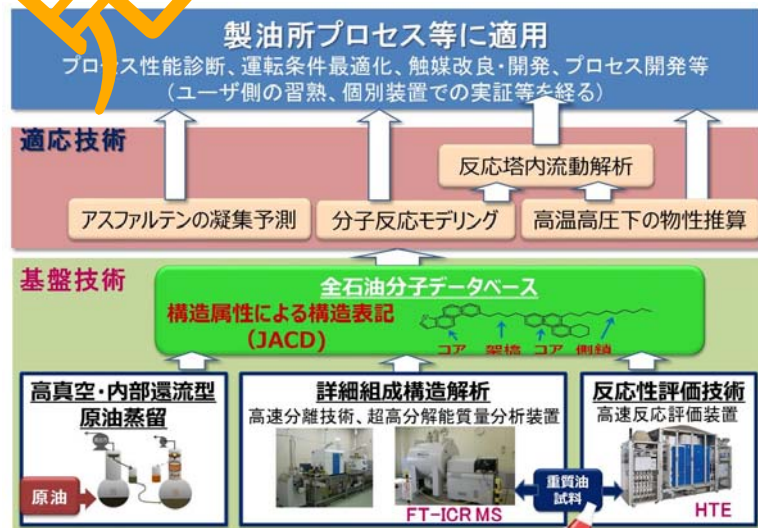


図 1. ペトロリオミクスの技術体系

[4-1] 工業触媒注目技術

プロパンを原料とするアクリロニトリル合成 プロセスの開発と工業化

旭化成（株）駒田 悟・日名子英範・加藤高明・
館野恵理・大山剛輔

1. はじめに

AN（アクリロニトリル）は、化学工業における中間体として重要なモノマーの一種であり、世界需要は 600 万トン／年程度、市場成長率は 2~3%／年程度である。用途としては、アクリル繊維と、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂向けが大勢を占めていたが、環境・衛生意識の高まりから、水処理剤原料として使用されるアクリルアמיד、医療用ゴム手袋としての NBR（ニトリル・ブタジエン・ゴム）の需要成長が著しい。さらに、自動車・航空機の車体軽量化のニーズに応える形で、PA66（ナイロン 66）樹脂の原料であるアジポニトリル、AN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維向けの需要が、近年拡大している。

現在、AN の最も一般的な工業的製法は、プロピレン、アンモニア、酸素を反応させるプロピレン法（Sohio 法）であるが、脱石油社会へ向けた社会的要請から、石油由来の軽質ナフサクラッキングで得られるプロピレンからの原料転換技術が長年切望されてきた。

原料転換技術の中で、プロパン法¹⁾。天然ガスから精製したプロパンを原料とする、画期的な AN の合成方法である。CO₂ 排出原単位を、原油・天然ガスといった初期原料から製品 AN までを通して評価した場合、プロパン法は現行のプロピレン法と比べて削減可能である試算結果が報告されており²⁾、SDGs（持続的な開発目標）に向けた現実的な脱石油製法であると言える。

プロパンは、極めて反応性に乏しいアルカンであり、ほとんどが燃料用途で、他には脱水素によるプロピレン製造に使われるのみである。また、生成物の AN や後述する中間体のプロピレンは反応物であるプロパンよりも反応しやすく、逐次酸化反応による分解が起こりやすい。よって、プロパン法 AN は夢の高難度酸化反応であり、この技術の確立は今後のアルカン化学の発展にも寄与が期待されるものである²⁾。



[4-2] 工業触媒注目技術

FCV 用電極触媒の開発

トヨタ自動車（株）第2材料技術部 水谷宣明・原 尚之

1. はじめに

エネルギーの安定供給や気候変動対策はグローバル且つ非常に大きな課題であり、自動車業界も石油だけに頼らない燃料の多様化とゼロエミッション車の開発が必要である。従来の内燃機関の効率改善、車両の軽量化や走行抵抗低減、ハイブリッド車の導入拡大による省エネルギー・低エミッション化が推進されている。今後は、さらに根本的な解決のために、電気、水素の活用を積極的に進めていく必要がある。特に、燃料電池自動車（以下 FCV）は、環境問題解決やエネルギー多様化へのポテンシャルの高さと、従来車並の利便性の両立が大きな特徴である。

トヨタではハイブリッド技術を新エネルギー車のコア技術と位置づけている。ハイブリッドシステムのエンジンを FC システムに、燃料タンクを高圧水素タンクに置き換えたシステムがトヨタフューエルセルシステムである。FC システムは発電をおこなう FC スタックや燃料を供給する水素系システムと酸素を供給する空気系システムや冷却系システムで構成され、FC スタックは発電部であるセルが数百枚積層されている。発電するセルは外部より水素、酸素を供給する為の流路・マニホールドが成形されたセパレータ、水素と酸素の反応部位である膜電極接合体（以下 MEA：Membrane Electrode Assembly）及び撥水層、ガス拡散層構成され、電極触媒は MEA の水素極、酸素極に配置されている。

FCシステムは複雑な構成で成り立っているが、それなりに理由がある。それぞれの部品は複雑に発電機能に影響を与えながら、効率良く発電を行うために、仕様や制御が最適化されている。本稿では、発電性能、耐久性の観点からFCVの課題と対策について、FCシステムや電極触媒などの役割を解説しながら、MIRAIに採用した技術を中心に述べる。

2. 触媒開発の背景

2.1 FC システムの課題と対策

FC性能は理論起電圧に対する損失（過電圧）で決定される。過電圧は触媒反応に起因する『活性化過電圧』、電子・ H^+ 移動に起因する『抵抗過電圧』、反応に必要な酸素、水素が触媒に届かない事に起因する『濃度過電圧』の3つに大別される(図1)。MIRAIで使用されている固体高分子型燃料電池では発電による生成

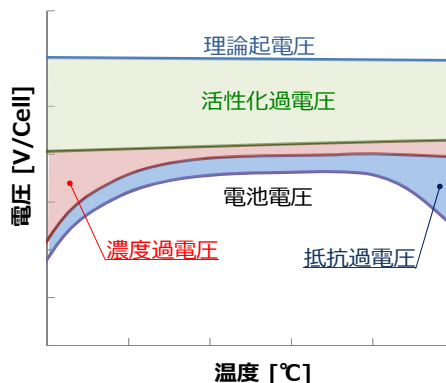


図1. FC性能の過電圧分離イメージ

高活性・高選択的クロム系エチレン三量化触媒の開発

三菱ケミカル（株）青島敬之・岩出慎二・横山和之・金子清貴

（株）三菱ケミカルホールディングス 浦田尚男

1. はじめに

企業における研究開発は、社会における科学そして社会のための科学技術（プロセスや商品）を、経済合理性のある技術として、社会の要請に応じてタイムリーに創出することを使命として取り進められる。また、そこでは、製造や製品使用時のエネルギー消費量を削減させる環境保全を意識した（近年においては、LCA 優位性のある）商品開発が求められる。

本稿で取り上げるエチレンの選択的オリゴメリゼーション反応は、現在においては決して珍しい反応ではなくなったが、三菱ケミカル（株）（MCC）が本技術開発を開始した 1992 年当時は夢の触媒と称されていた時代であった。また、この時代は、メタロセン触媒技術の進展により直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）が高機能ポリエチレン（高機能 PE）として注目され始め、その共重合モノマーとなる 1-ヘキセンや 1-オクテンの on purpose 製造に対する社会的要請が高まっていた時代であった。

このようなメタロセン触媒技術の進展に伴い高機能 PE に対する社会的要請が高まる中で、MCC はエチレン三量化反応による 1-ヘキセン製造触媒の研究開発を 1992 年に開始し、世界に先駆けて驚異的な高活性ならびに高選択性を示す触媒技術を見出し、エチレン三量化反応による 1-ヘキセンの製造が工業プロセスとして実現可能であることを全世界に向けて発信した。

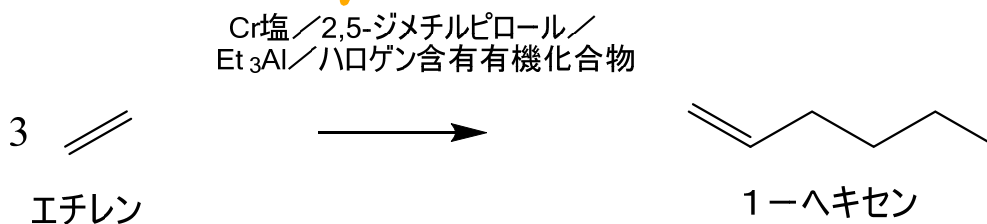


図 1. MCC が開発したエチレン三量化反応による 1-ヘキセンの製造反応

MCC が開発したエチレン三量化触媒（MCC 三量化触媒）は、何とんでもその触媒活性ならびに反応選択性の高さに特徴がある。その触媒性能は、21 世紀に入ってから全世界で開発された数多くの選択的エチレン低重合触媒と比較しても、遷移金属当たりの触媒活性、特に助触媒のアルキルアルミニウムのアルミニウム当たりの触媒活性において際立っており¹⁾、当該研究・技術分野の発展に大きな影響を与えた。

工業触媒リストの目次

● アクセス ファーイースト株式会社	359	● 東京ガスエンジニアリングソリューションズ株式会社	385
● アドバンストマテリアルジャパン株式会社	362	● 東京濾器株式会社	386
● アルベマール日本株式会社	363	● 東ソー株式会社	386
● 石福金属興業株式会社	364	● 東ソー・ファインケム株式会社	387
● エヌ・イー ケムキャット株式会社	365	● 東邦チタニウム株式会社	387
● エポニック ジャパン株式会社	367	● 東レ株式会社	388
● 大阪ガスケミカル株式会社	367	● 富山住友電工株式会社	388
● 大崎工業株式会社	368	● ニチアス株式会社	389
● 川研ファインケミカル株式会社	368	● 日揮触媒化成株式会社	389
● 関西触媒化学株式会社	370	● 日揮ユニバーサル株式会社	391
● 株式会社 キャタラー	370	● 日興リカ株式会社	392
● クラリアント触媒株式会社	370	● 日本アルキルアルミ株式会社	393
● コーニングインターナショナル株式会社	374	● 日本ガイシ株式会社	394
● 堺化学工業株式会社	374	● 日本化学産業株式会社	394
● サソールケミカルズジャパン株式会社	375	● 日本化薬株式会社	394
● サンゴバン株式会社	376	● 日本ケッチェン株式会社	395
● ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社	378	● 株式会社 日本触媒	396
● 住友化学株式会社	381	● 日本無機化学工業株式会社	397
● ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン株式会社	381	● 株式会社 野村事務所	397
● 第一稀元素化学工業株式会社	381	● 日立造船株式会社	399
● 太陽鋳工株式会社	382	● 富士シリシア化学株式会社	400
● 田中貴金属工業株式会社	382	● 松田産業株式会社	400
● 中国興業株式会社	383	● 水澤化学工業株式会社	401
● DKSH ジャパン株式会社	384	● 三井金属鉱業株式会社	401
		● 三菱日立パワーシステムズ株式会社	402
		● 森村商事株式会社	402
		● ユミコア日本触媒株式会社	402
		● ランクセス株式会社	403

一般社団法人 触媒工業協会ではホームページ (<https://cmaj.jp/>) を開設し、その中で
 ①協会関連情報 ②会員企業情報と会員リンク ③触媒統計等を提供しています。