

触媒技術の動向と展望 2021

— 目次 —

第一編 触媒研究の動向と展望

1. 時評			
	産業技術総合研究所	濱田秀昭	3
2. 会長寄稿			
Web 研究発表会			
	2020 年度触媒学会会長・京都大学	田中庸裕	5
3. 未来展望			
未来一考：触媒科学への期待と社会実装			
	元触媒学会会長	永原 肇	8
4. 分野別触媒研究の現状と将来動向			
[4-1] 触媒材料			
(a) 金属触媒			
安定な非貴金属ナノ粒子触媒による環境調和型分子変換			
	大阪大学	満留敬人	25
(b) 酸化物触媒			
新型ゼオライト触媒の開発			
	横浜国立大学	窪田好浩	36
(c) 錯体・有機合成触媒			
イリジウム錯体触媒を用いた脱水素化反応			
	京都大学	藤田健一	44
(d) その他			
酵素機能を化学的にハックする新規手法の開発			
	名古屋大学	大村慧太・愛場雄一郎・ 有安真也・荘司長三	54
[4-2] 触媒反応			
(a) 高分子分野			
ジアゾ酢酸エステル の C1 重合による高分子合成			
	愛媛大学	井原栄治・下元浩晃	65
(b) 資源・エネルギー変換分野			
炭素連鎖成長の精密制御に基づく新しい C1 化学合成			
	富山大学	今井佑輔・椿 範立	75
(c) 環境触媒分野			
複合酸化物の結晶構造を利用した新規自動車触媒材料の開発			
	京都大学	細川三郎	85

(d) 光触媒分野			
光触媒樹脂による水と酸素からの人工光合成型過酸化水素製造	大阪大学	白石康浩・平井隆之	94
(e) 電極触媒分野			
固体高分子形燃料電池用非白金触媒の開発動向	東京工業大学	難波江裕太	104
[4-3] 触媒解析			
(a) キャラクターゼーション分野			
走査型電気化学セル顕微鏡を用いた水素発生触媒の電気化学イメージング	金沢大学	河邊佑典・高橋康史	114
(b) コンピュータ利用分野			
触媒インフォマティクスの概要とメタン酸化カップリング反応への適用	北海道大学	宮里一旗・高橋啓介	121
[4-4] 先端技術			
(a) 電場を利用した化学反応の低温化	早稲田大学	鳥本万貴・村上洸太・ 比護拓馬・関根 泰	132
(b) ホウ化水素シート（ボロファン）	筑波大学	近藤剛弘	143
5. 2020 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	153

第二編 工業触媒の技術と動向

1. 国内の触媒工業の概況について	(一社) 触媒工業協会	伊藤宏行	167
2. 触媒が関わる主要プロジェクトの動向		年鑑出版委員会	176
3. 工業触媒注目技術			
[3-1] 新規ポリオレフィン-シリコーンブロック共重合体（イクスフォーラ®）の開発	三井化学（株）	岡部晃博	184
[3-2] プロピレンオキサイド製造技術			
クメンを循環利用する製造プロセスの開発と工業化	住友化学（株）	山本 純・川端智則・ 小池弘文・吉田周平	192
4. 2020 年の海外の触媒技術動向	早稲田大学 アイシーラボ	関根 泰 室井高城	202
5. 2020 年の国内触媒関連技術動向	ユミコア日本触媒（株）	堀 正雄	229

第三編 国際会議の記録

1. 国際会議の記録	271
------------	-----

第四編 触媒学会活動記録

1. 2020 年度表彰受賞者および業績一覧	275
2. 2019 年度触媒学会受賞技術	
[1] 学会賞（技術部門）	
触媒の高性能化と寿命予測技術による塩化ビニルモノマー製造プロセスの効率化	
東ソー（株） 小栗元宏・浅川哲夫・森 嘉彦・大橋知一・染谷紗衣	276
[2] 技術進歩賞	
非可食バイオマス原料からの 1,5-ペンタンジオールの工業的製法に向けた触媒開発	
宇部興産（株） 山田敦士・高祖修一・吉井清隆 東北大学 富重圭一	286
[3] 技術進歩賞	
放射光 X 線 CT および XAFS を用いた三元触媒のコンバータからコート層までの空間解析技術の確立	
(株) 豊田中央研究所 加藤 悟・山口 聡 トヨタ自動車（株） 三浦真秀	289
3. 2020 年度触媒討論会の記録	293
4. 第 125 回触媒討論会注目発表	
[1] ニトリルの環境調和型水素化反応を指向したリン化コバルトナノ粒子触媒の開発	
大阪大学 満留敬人・盛 敏・水垣共雄	296
[2] 温和な反応条件下でのアンモニア合成を志向した $\text{Ru/Ba}_{0.1}/\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.45}\text{O}_x$ における Ba の作用機構と高温還元処理の効果	
京都大学 佐藤勝俊 名古屋大学 永岡勝俊	297
[3] 量子収率約 100% で水を分解する微粒子光触媒	
信州大学 高田 剛・久富隆史・堂免一成 山口大学 姜 君哲・酒多喜久 東京大学 中林麻美子・柴田直哉 産業技術総合研究所 Nandal Vikas・関 和彦	299
5. 触媒 Vol.62 (2020) 総索引	300
6. 部会・研究会アニュアルリポート	
[1] 参照触媒部会	304
[2] ファインケミカルズ合成触媒研究会	306
[3] 有機金属研究会	308
[4] コンピュータの利用研究会	310
[5] 生体関連触媒研究会	312
[6] 界面分子変換研究会	314

[7] 高難度選択酸化反応研究会	316
[8] 水素の製造と利用のための触媒技術研究会	317
[9] 天然ガス転換触媒研究会	319
[10] 規則性多孔体研究会	320
[11] ナノ構造触媒研究会	322
[12] 燃料電池関連触媒研究会	323
[13] 光触媒研究会	325
[14] 環境触媒研究会	326
[15] 工業触媒研究会	327
[16] バイオマス変換触媒研究会	329
[17] 固体酸塩基点の作用と設計研究会	330
[18] 元素戦略研究会	331
7. 各支部活動記録	
[1] 北海道支部活動記録	332
[2] 東日本支部活動記録	334
[3] 西日本支部活動記録	335
8. 2020 年触媒学会活動カレンダー	337

第五編 大学・高専・国公立研究機関における研究活動（都道府県別）

旭川工業高等専門学校	341	物質・材料研究機構	375
北見工業大学	341	千葉大学	376
北海道教育大学	342	東京大学（柏）	379
北海道大学	343	東京理科大学（野田）	379
室蘭工業大学	343	豊田工業大学（千葉）	380
弘前大学	350	埼玉工業大学	380
八戸工業高等専門学校	351	埼玉大学	381
秋田大学	352	理化学研究所	381
岩手大学	353	東洋大学	382
石巻専修大学	354	工学院大学	383
産業技術総合研究所（東北）	354	国際基督教大学	384
東北大学	355	東京都立大学	384
長岡技術科学大学	361	上智大学	388
産業技術総合研究所（福島）	362	中央大学	388
宇都宮大学	362	帝京科学大学	389
群馬工業高等専門学校	365	電気通信大学	389
群馬大学	365	東京工科大学	390
茨城工業高等専門学校	367	東京工業高等専門学校	390
茨城大学	367	東京工業大学（大岡山）	391
産業技術総合研究所（つくば）	368	東京慈恵会医科大学	396
筑波大学	373	東京農業大学	396

東京大学	396	大阪工業大学	462
東京都市大学	404	大阪市立大学	463
東京農工大学	404	大阪府立大学	464
東京理科大学	406	関西大学	467
日本大学	407	近畿大学	470
早稲田大学	407	産業技術総合研究所（関西）	472
芝浦工業大学	409	奈良女子大学	473
成蹊大学	409	奈良先端科学技術大学院大学	474
神奈川大学	410	神戸大学	474
慶應義塾大学	412	神戸薬科大学	475
東海大学	413	兵庫県立大学	476
東京工業大学（長津田）	414	神戸市立工業高等専門学校	476
防衛大学校	419	甲南大学	477
明治大学	420	鳥取大学	477
横浜国立大学	421	公立鳥取環境大学	478
信州大学	423	岡山大学	479
山梨大学	427	広島大学	480
静岡大学	428	県立広島大学	483
沼津工業高等専門学校	430	産業技術総合研究所（中国）	483
富山県立大学	430	島根大学	484
富山大学	431	山口大学	484
金沢大学	432	山口東京理科大学	485
北陸先端科学技術大学院大学	433	香川大学	485
岐阜大学	435	徳島大学	486
岐阜薬科大学	436	愛媛大学	487
産業技術総合研究所（中部）	437	高知工科大学	489
豊田工業大学	437	高知工業高等専門学校	490
豊橋技術科学大学	438	高知大学	490
名古屋工業大学	439	北九州市立大学	491
名古屋市立大学	440	九州工業大学	492
名古屋大学	441	九州大学	493
分子科学研究所	446	福岡工業大学	497
三重大学	447	福岡大学	497
立命館大学	447	長崎大学	498
京都大学	448	熊本大学	499
京都工芸繊維大学	453	宮崎大学	501
京都府立大学	453	鹿児島大学	501
同志社大学	454	琉球大学	502
大阪大学	456		

キーワード別索引	503
執筆者・研究者氏名索引	517
編集後記	529

未来一考：触媒科学への期待と社会実装

元触媒学会会長 永原 肇

1. はじめに

本稿は触媒学会の要請により、2018年8月触媒学会60周年記念講演資料を基に加筆修正したものであり、触媒科学・化学による新たな「ものづくり日本」への期待を主旨とする。

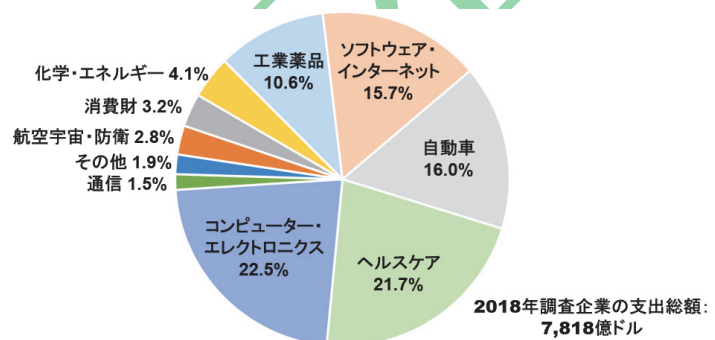
本稿の執筆は2020年12月初旬なのだが、該講演後2年強の間に、加速度的な環境対応への動きやSDGsの普遍化、新型コロナウイルス（以下、コロナと略）の世界的感染などがあり、他にも様々な事象が発生した。若干の考察を行ったので、本稿末尾に付記する。

2. 二つの変化

2.1 情報技術

IT, ICT, AI等の技術およびIoTによる人、社会、産業の活動形態の変革は急速である。日本でもコロナや政府方針も相まって流れは加速している。調査会社資料¹⁾によれば、世界主要企業1,000社の2018年R&D年間経費約7,800億ドルのうち、コンピュータ・エレクトロニクス、ソフトウェア・インターネットのそれは約38%を占め、2020年末には総額3,500億ドルを超えると予想されている（図1）。人間の欲望に根ざしているのでこの領域の進化は際限がなく、極微の悪意や未必の故意が大きな問題を引き起こしかねない時代でもある。2018年3月に逝去したStephen William Hawking博士とテスラ創業者Elon Reeve Musk氏は、知性を持つコンピュータの危険性を警告した（図2）。

内閣府ムーンショット目標にはAI、ロボットが切り開く世界が描かれており、各人が複数の



※2020Eでコンピュータ・エレクトロニクス、ソフトウェア・インターネットのR&D総額（1,000社）は年間3,500億ドルを超える（国家プロジェクト等、公的資金の包含は不明）

※ちなみに別の括りでは日本のR&D支出の9割は「製造業による」と言われている。

図1. 産業別 R&D 支出額

出所：Bloomberg Capital IQ, PwC Strategy & 2018年グローバルイノベーション1000調査

Stephen William Hawking 博士 2018年3月14日逝去（76歳）

- ・16年11月、彼は「人類が今後1,000年以内に新たな惑星を見つける必要がある」と述べた。17年5月には、彼はその予測を100年にまで短縮。「我々が自らの道を変化させない限り」と警告。



- ・「いつの日か、誰かが自己複製するAIをつくり出すでしょう。それは人間の知性を上回り、新たな形態の生命になるはずです」
- ・知性を持つコンピュータの危険性をイーロン・マスクと共に警告。「起こりうる危険に対して準備し、それを避ける方法を学ばない限り、AIは私たちの文明の歴史における最悪の事象になり得ます」

図2. Hawking 博士の警告

出所：Yahoo ニュース 2018年3月15日配信
text by James Temperton WIRED 記事

目次に戻る

[4-1-a] 触媒材料 金属触媒

安定な非貴金属ナノ粒子触媒による環境調和型分子変換

大阪大学大学院基礎工学研究科 満留敬人

1. はじめに

貴金属は希少かつ高価であるため、より豊富に存在しコスト面で有利な非貴金属をベースとした触媒の開発に関する研究が活発に行われている。工業的な水素化反応では、ラネー触媒に代表されるスポンジ状のニッケルやコバルトなど 0 価の非貴金属触媒が広く使用されてきた。しかしながら、低原子価の非貴金属は自然発火性があるため危険性を伴い、触媒の調製・反応・回収工程を厳密な嫌気雰囲気で行う必要があるため取り扱いが難しい。また、これらの触媒活性は一般的に低く、反応には高温・高水素圧の過酷な反応条件を必要とする場合が多い。さらに液相での反応では、反応中に金属の溶出が起こるといった問題がある。したがって、現行のスポンジ金属触媒を使用する反応系は未だ環境調和性の低い触媒反応プロセスであり、次世代の環境調和型反応系に資する安全性、高活性、かつ耐久性の高い非貴金属触媒（スマート触媒）の開発が強く求められている（図 1）。

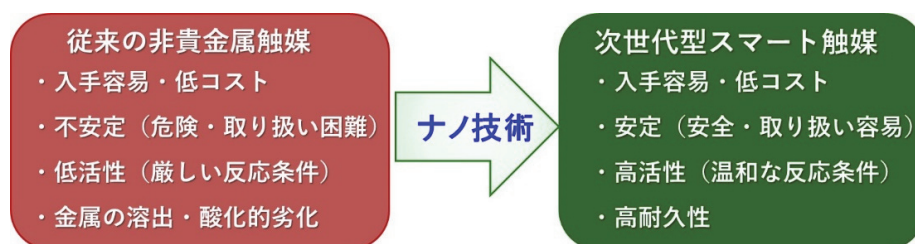


図 1. 従来の非貴金属触媒と次世代型スマート触媒との比較

このような背景のもと、近年窒素やリンなどの非金属を金属ナノ粒子にドーピングすることにより調製した、金属-窒素または金属-リン結合を有する非貴金属ナノ粒子触媒の開発が注目を浴びている。これらのナノ粒子触媒は、従来のスポンジメタル触媒や担持型非貴金属ナノ粒子触媒と異なり、発火性がなく厳密な嫌気雰囲気や反応前の高温・高水素圧による還元処理を必要としないため取り扱いが容易である。さらに、酸化物担体と複合化することで従来の非貴金属ナノ粒子にはない触媒能が発現することがわかってきた。本稿では、これらの大気中に安定な非貴金属ナノ粒子触媒の開発について近年の動向を述べる。開発された非貴金属ナノ粒子触媒を窒素ドーピング型金属ナノ粒子とリン化金属ナノ粒子に大別し、主に著者らが近年取り組んでいるリン化金属ナノ粒子についてその触媒設計法・ナノ粒子の構造・電子状態及び液相水素化反応における触媒パフォーマンスについて紹介したい。

2. N-doping strategy

M. Beller らは、1,10-フェナントロリンコバルト錯体をカーボンに担持し、熱分解を

目次に戻る

[4-2-e] 触媒反応 電極触媒分野

固体高分子形燃料電池用非白金触媒の開発動向

東京工業大学物質理工学院材料系 難波江裕太

1. はじめに

2020 年 10 月の所信表明演説で菅首相は、「2050 年に温室効果ガス排出ゼロ」を目指すことを宣言した。係る社会を実現するためには、電気自動車や燃料電池自動車などのゼロエミッション・ビークルの重要性がますます高まっていくであろう。本稿を執筆している 2020 年 12 月時点において、トヨタ自動車は後続距離が 800 km を超える燃料電池車として 2 代目「MIRAI」を発表し、また家庭用燃料電池エネファームについては累計導入台数が 30 万台を超えるなど、固体高分子形燃料電池（PEFC）が少しずつ社会に浸透している現状を感じ取ることができる。しかし PEFC の本格普及にはまだまだ課題が多いのも事実である。これまでの PEFC では、空気中の酸素を還元するカソードにおいて十分な反応速度を確保するために、比較的多量の白金触媒が用いられてきた。PEFC を本格的に普及させるためには、触媒に用いられている白金の使用量を大幅に低減する必要がある。本稿では、白金代替触媒として注目されている Fe/N/C 系触媒について、世界の研究開発動向と筆者らの取り組みを紹介する。なお、非白金触媒としては 4, 5 族酸化物をベースとした材料も注目されているが、こちらについては成書を参照されたい¹⁾。

2. 研究の経緯と最近の動向

2.1 大環状錯体と熱処理型触媒

非白金触媒の研究は、1964 年の Jasinski による Co フタロシアニンの酸素還元触媒活性に関する報告に端を発していると言って良い²⁾。これは生体酵素の酸素還元を模倣した、所謂バイオミメティックな系とも言える。その後多くの科学者が Fe や Co の大環状錯体を研究した。中心金属の酸化還元電位と触媒活性の相関や³⁾、2 個の金属原子で酸素分子を活性化する様な二核錯体など⁴⁾、詳細な研究もなされたが、多くの場合錯体の安定性に問題があり、PEFC のカソード触媒として本格的に利用するのは困難である。

一方 1970 年代に Jahnke がこの種の大環状錯体を熱処理することによって、触媒活性と耐久性が大幅に向上することを報告して以来⁵⁾、様々な前駆体を様々な条件で熱処理した触媒調製が、数多く報告されている。2010 年頃までは、カーボンブラックなどの炭素担体上に、Fe 源、N 源（例えば Fe ポルフィリン類縁体）を担持して熱処理する触媒調製が主流であったが⁶⁾、最近は以下に述べるように、何らかの形でモルフォロジーが規定された炭化水素前駆体を炭素化する触媒調製が増えてきている。表 1 に、2020 年時点において比較的高い性能と認識されている熱処理型触媒について、調製法と発電試験の結果をまとめた。筆者らは、不融性の高分子であるポリイミドの微粒子

目次に戻る

[4-3-b] 触媒解析 コンピュータ利用分野

触媒インフォマティクスの概要と メタン酸化カップリング反応への適用

北海道大学大学院理学研究院化学部門 宮里一旗・高橋啓介

1. はじめに

現存する触媒データをデータ科学的に解析することで、触媒研究に新たな価値を見出す“触媒インフォマティクス”が注目されている。このアプローチは、これまで様々な触媒研究者による地道な触媒の知見の積み上げや、測定機器の性能向上により、多くの触媒データが提供されるようになったことにより提唱された分野である。これらのデータ傾向から新たな触媒組成や最適な実験条件の予測を行う触媒インフォマティクスは、従来型の熟練研究者が豊富な知識と勘を元に、触媒の設計と評価を繰り返す“Try and error”の手法とは全く真逆のプロセスであることが特徴的である（図1(a)）。筆者はメタン酸化カップリング反応（ $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ）を対象とした触媒を中心として、触媒インフォマティクスによる研究を推進している。そこで本稿では、触媒インフォマティクスを進めるうえで重要なコンセプトである、①触媒データ、②プラットフォーム、③データ科学的手法、の3つ¹⁾（図1(b)）に焦点を当て、筆者の研究成果を主な具体例としながら触媒インフォマティクスの適用例を紹介する。

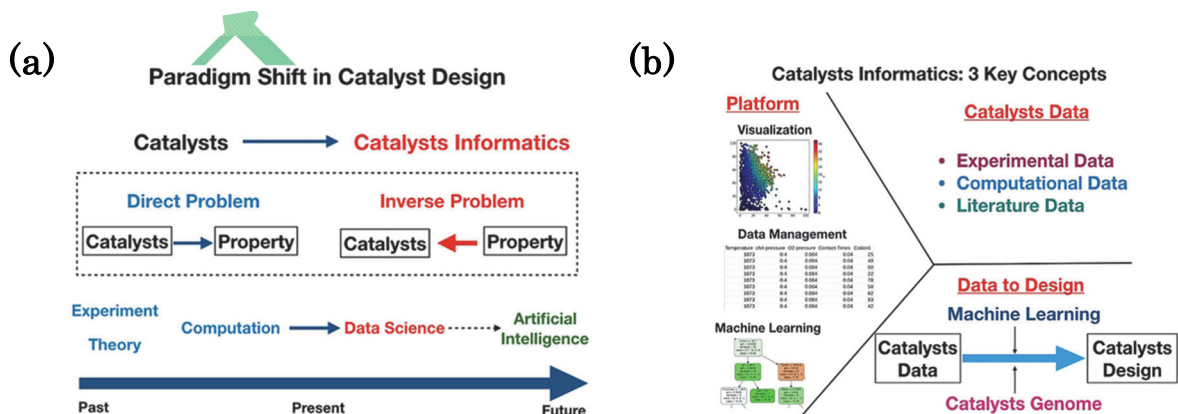


図1. 触媒インフォマティクスの概念図。(a) 従来型研究と触媒インフォマティクスの違い、(b) 触媒インフォマティクスにおける3つの重要なコンセプト (Permission of reusing the image at visualization is granted by license number 4973460356962¹⁾)

2. 触媒データの収集とデータベース、プラットフォーム

触媒インフォマティクスを進める上で必要不可欠な要素として、触媒データがある。本セクションでは触媒データの収集やデータベース、またデータベースを活用するためのプラットフォームについての取り組みを紹介する。

目次に戻る

[4-4-1] 先端技術

電場を利用した化学反応の低温化

早稲田大学先進理工学研究科

鳥本万貴・村上洸太・比護拓馬・関根 泰

1. はじめに

工業的にはかなりのプロセスにおいて不均一系の触媒反応が用いられており、これらは 200-500°C 程度で進められることが多い。また、工業的な排熱は 200°C 以下であり、量は多いもののエクセルギー率が低いため、これを有効に活用する技術は殆どない。今後 2050 年気候中立実現に向けて、化学プロセスの分散化・オンデマンド化が進み、再生可能エネルギーを用いての操業が多くなることが想定される。このような状況を踏まえると、余剰の再生可能エネルギーの利用に対応できる、「上げデマンドレスポンス対応」可能で、オンデマンド駆動な低温排熱利用プロセスが実現できれば、社会的に鑑みて極めてインパクトが大きい。我々のグループはこのような状況の中、世界で初めて表面プロトニクス¹⁾が、低温でも速やかに不均一触媒反応を駆動しうることを見出した²⁾。その際に、活性点として微量の金属 (Ru や Pt, Pd, Ni など) を 1wt% 程度、高度に構造を制御した半導体材料に担持し、外部から直流電場を印加することで、反応温度が 100 度台でも速やかに各種反応が進行することがわかった。反応の活性サイトは金属の辺縁部であり、酸化物表面上をホッピングしてきたプロトンと反応物が衝突して反応が進行するため、担持金属の構造を制御することで高い活性を得ることができる。このような中で、我々は低温・オンデマンド駆動可能な電場中での不均一触媒反応として、水素・合成ガス製造やアンモニア合成、正・逆の水性ガスシフト、二酸化炭素の水素化 (再資源化)、排気ガス浄化、有機ハイドライドであるメチルシクロヘキサンの脱水素などの数多くの吸熱・発熱反応にトライし、これまでに多くの成果を挙げてきた (2020 年文部科学大臣表彰 科学技術賞 受賞・2019 年日本化学会 学術賞 受賞・現在 14 社の企業との共同研究を遂行中)。本稿ではこれらの一部を抜粋して紹介する。

2. 電場を用いた低温での触媒反応の実例

2.1 メタン水蒸気改質による水素製造

メタン水蒸気改質反応(MSR)は水素を製造する主要なプロセスであり、現在、国際的な水素需要のおおよそ半分を補う (式 1)^{3,4)}。MSR においては、逐次的に水性ガスシフト反応(WGS)が併発する (式 2)。



反応物であるメタンは主に天然ガスから得られ、近年ではアメリカにおけるシェールガス革命の影響もあり、安価で経済性が高い。一方で、メタンの強固な C-H 結合や、

目次に戻る

[3-1]

新規ポリオレフィン-シリコーンブロック共重合体 (イクスフォーラ®) の開発

三井化学株式会社 岡部晃博

1. はじめに

無機成分を骨格とするシリコーンは耐熱性、撥水・撥油性、離型性、摺動性など、ポリオレフィンにはない特有の性質を有している。しかしながら、シリコーンはポリオレフィンとの親和性が低いため、ポリオレフィンの改質剤として利用する場合に、ポリオレフィンの性能の低下や、シリコーンのブリードアウト（成形体に含まれる添加剤が表面に浮き出てくる現象）といった問題が生じる。このようなシリコーンとポリオレフィンの親和性の低さに起因する問題は、化学結合を介して両者を複合化させることにより本質的に解決することができる。本稿では、ポリオレフィンの性能を損なうことなくシリコーン特有の性質を付与することができ、かつブリードアウトを起こさない新規材料として開発したポリオレフィン-シリコーンブロック共重合体（イクスフォーラ®）について、設計思想を中心に解説する。

2. 開発の背景

2.1 ポリオレフィンの課題

軽量でかつフィルムやパイプなど様々な形態に容易に変形できる高分子材料は、生活に欠かすことのできない材料として重用されている。中でも、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン類は安価製造が可能であり、構造がシンプルで成形性に優れている。これらの特長に加えて、化学的に安定な構造に由来して耐薬品性・耐候性などにも優れており、日用雑貨から自動車部品に至るまで、あらゆる製品に利用される必要不可欠な素材となっている。このように、ポリオレフィンは大規模に利用されているが、近年はさらに用途が広がり、要求される性能が多様化・高度化してきている。このようなニーズに応えるべく、新たな機能を志向したポリオレフィンの開発が様々に行われている¹⁾。

ポリオレフィン炭化水素のみで構成されるため、化学構造のバリエーションは限定的であり、物性の制御幅にも制限がある。中でも特に、ポリオレフィンには極性樹脂や無機材料が有する性質が不足するケースが多く、ポリマーブレンドやフィラー添加等によるハイブリット化によって利用範囲を広げている。しかしながら、ポリオレフィンは極性樹脂や無機材料との親和性が低く、ハイブリット化で付与できる機能には限界がある。新たな機能を付与するため、極性官能基や無機成分を、化学結合を介してポリオレフィン骨格内に導入する複合化技術の開発が盛んに行われている¹⁾。例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体や無水マレイン酸変性ポリエチレンなどのような既に実

目次に戻る

触媒の高性能化と寿命予測技術による 塩化ビニルモノマー製造プロセスの効率化

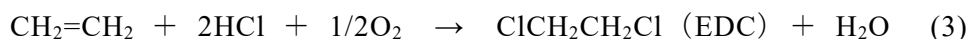
東ソー株式会社 小栗元宏・浅川哲夫・森 嘉彦

大橋知一・染谷紗衣

1. はじめに

塩化ビニルモノマー（VCM）は、ほぼ全量が塩化ビニル樹脂（PVC）の原料として用いられる。2017 年における世界の PVC 需要は約 4,200 万トン、年率 3.8% のプラス成長が予想され、VCM は今後も高い需要増加が見込まれている。

VCM の製造は、オキシ塩素化（オキシクロリネーション）法プロセスが主流であり、そのプロセスは、(1)エチレンの直接塩素化反応による 1,2-ジクロロエタン（EDC）の製造、(2)EDC の熱分解反応による VCM の製造、(3)熱分解反応から回収した HCl とエチレン、酸素を原料としたオキシ塩素化反応による EDC の製造、からなる（Scheme 1）。



Scheme 1 オキシ塩素化法プロセス

Scheme 1 の中で、熱分解反応時に VCM と等モル副生する HCl を再び EDC へリサイクルできるオキシ塩素化反応は、環境および経済的な側面から特に重要度の高い工程である。東ソー㈱は、1966 年に独自技術によって固定床のオキシ塩素化法 VCM プラントを操業して以来、能力増強を行うと同時に、ウレタン原料であるジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）製造時に副生する HCl もオキシ塩素化工程でリサイクル利用しており、国内最多の合計年間 110 万トンの VCM を製造している。

工業的なエチレンのオキシ塩素化反応は担持塩化銅触媒を用いる触媒プロセスである。生産性を高めるためその製造プロセスは、酸素源として空気を用いる空気法、空気と純酸素を用いる酸素富化法、さらに純酸素を用いる酸素法に技術進化する中、触媒（以下、オキシ触媒）も除熱効率を追求するため球形触媒から円筒形触媒に進化してきた。当社は、独自開発の球形触媒をベースに、さらなる高性能化を目指し、円筒形触媒の開発に着手した。

また、エチレンのオキシ塩素化は非常に大きな発熱反応¹⁾であるため、局所的な発熱による触媒の劣化は避け得ない。商業運転を行う上では、適切な時期に触媒更新を行うために、触媒の劣化を正確に判定する触媒寿命予測技術も重要である。ここで、塩化銅触媒によるオキシ塩素化反応は Scheme 2 に示す反応機構で進行すると提唱されている²⁾。この反応機構から、Cu 原子の化学状態は触媒の活性や劣化に重要なパラメーターとなるが、触媒の劣化過程を詳細に検討した例は極めて少なかった。唯一、R.Vettrivel らは、商業運転に用いた $\text{CuCl}_2\text{-KCl/Al}_2\text{O}_3$ 触媒の XPS および XRD 分析によ

目次に戻る

steam”; R. Otomo, C. Yamaguchi, D. Iwaisako, S. Oyamada, Y. Kamiya, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 3027-3033 (2019).

北海道大学触媒科学研究所

Institute for Catalysis, Hokkaido University

〒001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目

触媒基礎研究部 触媒表面研究部門

研究室 : <http://www.cat.hokudai.ac.jp/asakura/> (FAX 011-706-9113)

◎朝倉清高	教授	TEL 011-706-9113	askr@cat.hokudai.ac.jp
◎高草木達	准教授	TEL 011-706-9114	takakusa@cat.hokudai.ac.jp
◎三輪寛子	助教	TEL 011-706-9115	ariga@cat.hokudai.ac.jp

研究テーマ

高感度および高速 operando XAFS 法の開発と触媒構造解析	(高草木・朝倉)
STM/AFM による担持金属酸化物表面の構造と化学反応	(三輪・高草木・朝倉)
Ni ₂ P 触媒の単結晶表面構造と反応メカニズム	(三輪・朝倉)
Pump-Probe XFEL XAFS による光触媒の電子励起過程	(三輪・高草木・朝倉)
Catalyst Informatics による触媒開発	(高草木・朝倉)

最近の報文

1. "Thorough Search Analysis of Extended X-ray Absorption Fine Structure Data for Complex Molecules and Nanomaterials Applications", D. Kido, Y. Uemura, Y. Wakisaka, H. Ariga-Miwa, S. Takakusagi and K. Asakura, *e-J Surf.Sci.Nanotech.* **18**,249-261(2020).
2. "Tracking the Local Structure Change during the Photoabsorption Processes of Photocatalysts by the Ultrafast Pump-Probe XAFS Method", Y. Uemura, T. Yokoyama, T. Katayama, S. Nozawa and K. Asakura, *Appl. Sci.* **10**,7818(2020).
3. "Photoinduced Anisotropic Distortion as the Electron Trapping Site of Tungsten Trioxide by Ultrafast W L1-edge X-ray Absorption Spectroscopy with Full Potential Multiple Scattering Calculations", A. Koide, Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, S. Takakusagi, B. Ohtani, Y. Niwa, S. Nozawa, K. Ichianagi, R. Fukaya, S.-i. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, M. Yabashi, Y. Yamamoto, M. Katayama, K. Hatada, T. Yokoyama and K. Asakura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 2615-2621(2020).

基礎研究系 触媒理論研究部門

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/hasegawa/> (FAX 011-706-9145)

◎長谷川淳也	教授	TEL 011-706-9120	hasegawa@cat.hokudai.ac.jp
◎飯田 健二	准教授	TEL 011-706-9145	k-iida@cat.hokudai.ac.jp
◎高 敏	助教	TEL 011-706-9145	gaomin@cat.hokudai.ac.jp

研究テーマ

遷移金属錯体, 金属担持触媒の触媒作用の理論解析	(長谷川)
光触媒, 電極触媒の触媒作用の理論解析	(飯田)
不均一触媒の構造 - 活性相関についての理論解析	(高)

最近の報文

1. "Aluminum porphyrins with quaternary ammonium halides as catalysts for copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂: Metal-ligand cooperative catalysis"; J. Deng, M. Ratanasak, Y. Sako, H. Tokuda, C. Maeda, J. Hasegawa, K. Nozaki, T. Ema, *Chem. Sci.*, **11**, 5669-5675, (2020).