

触媒周辺技術の発展についての印象

竹下 宗一

このたびシニア懇談会 News への寄稿の機会を頂戴して、執筆にとりかかる前にこれまで毎月継続された既刊 88 件を一通り拝見させて頂いた。多くの著者は尊敬する先輩諸氏で、内容は蘊蓄ある興味深いものであり、もっと早く拝読し活用させて頂くべきであったと後悔した。

私は、三菱化学に入社して以降、触媒研究を始めとして様々な分野で、化学産業の研究開発部門の一隅に身を置かせて頂いた。これまで、自分の小さな窓を通じて見聞きし、感じてきた触媒周辺技術についての印象をまとめてみた。本記述は記憶に頼る部分も多いので、より正確な情報が必要な場合には他の総説¹も参照されたい。

1. 日本の 20 世紀後半以降での触媒に関する印象

この数十年で、触媒周辺技術の用途は年々拡大して、現在では自動車や家庭の備品、空気清浄機、給湯器（都市ガス燃料電池による熱併給発電）など、より身近な製品の機能発現手段としても重要な役割を果たすようになった。社会への波及効果の点からみると、化学産業以外の市場、特に、エネルギー・環境分野の市場において、触媒の需要量及び技術の質の両面での飛躍があった。

1) 世相

日本の 20 世紀後半の産業界は、戦後復興を経て、1973 年（第 1 次）と 1979 年（第 2 次）の石油危機、1985 年のプラザ合意などの荒波を受けて、日本の国際競争力強化のための省資源・省エネルギー対策、

製品原単位向上、産業公害防止・環境保護対策強化の時代であった。国も、国際条約の締結と批准、各種の国内法令の整備により、省エネルギー対策、大気・水・土壌環境対策、地球温暖化防止とオゾン層保護対策、健康被害の防止対策、化学物質管理施策などを、一層、促進、強化した。21 世紀に入ると欧州で提唱された環境・健康被害の未然防止を謳う予防原則の観点から化学物質に対する国際的な規制が強化され、企業における法令遵守の姿勢もより自主的な面が強化され、厳格なものとなった。直近では自動車の燃費不正、不良部品などのリコール、大手重電メーカーの企業内会計の不正事件に見られるように、グローバル化や国際的な企業間の合従連衡により、日米欧各国内で行政及び業界自身の監視が行き届くようになってきた。

2) 化学産業

1950 年代にスタートした日本の石油化学産業の内部では、1970 年代前後から基礎原料（プロピレン）の直接酸化による中間原料（アクリル酸）製造触媒、THF などの溶剤、フェノール誘導体などの化学製品製造向け固体触媒（水素化、アルキル化、他）、樹脂製品の原料となる各種ポリオレフィンの物性改良や選択性向上を目的とした重合触媒（チーグラー改良型、カミンスキー改良型の錯体触媒）の開発など、製品の独自性を高めて競争力を拡大する高付加価値化、下流製品の顧客満足度を向上させるための高機能化のための研究が盛んにおこなわれて、触媒開発においても、年々、その成果を企業内に蓄積していった。

¹ 例えば、室井 高城, 触媒懇談会ニュース(2010)No.21, 日本の触媒産業。 丁野 昌純, 触媒懇談会ニュース(2011)No.28, 石化プロセスの触媒開発 一時の流れー。

今成真, 触媒懇談会ニュース(2015)No.79, 触媒化学の課題。その他、化学製品の製造触媒に関するいくつかの総説が触媒懇談会ニュースに収録されている。

石油精製分野でもガソリン製造触媒(FCC触媒)等の高機能化開発が進められて、現在も多量の触媒が利用されている。

3) 産業と社会

20世紀末の先進工業国の社会が、産業に対して要請してきたクリーンな工業プロセスの実現や生活の質(QOL)の向上、具体的には、全ての産業の製造設備、事業所、日常生活において、環境安全対策や省エネルギーの推進などの要請が、触媒機能の助けを必要とした。

大気環境対策として、1970年代、1980年代に、火力発電所の排煙の脱硫、脱硝が順次求められた。中和反応が必要な排煙脱硫では副産物²(硫酸/石膏/単体硫黄³)が排出されるが、触媒法の排煙脱硝では窒素と水に分解・無害化されるために廃棄物を殆ど生じない点が、触媒の妙味と思う。

発電所等の排煙を対象とした大気環境規制に対応するために、1980年前後に化学産業及びプラント業界の研究開発で世界に先駆けて実用化された排煙脱硝触媒⁴の市場は量的に大きかった。これとは経緯が異なる廃棄物処理の分野では、1999年にダイオキシン類対策特別措置法が制定された。廃棄物焼却炉等から排出されるダイオキシンについては、高温燃焼で発生防止ができない場合は、排煙中のダイオキシン除去触媒による分解除去が必要となった。

日欧米を始めとして世界各地で必要となった自動車触媒は、触媒消費の量的拡大と同時に、技術の高度化、飛躍があった。自動車触媒はエンジン下流に配置され、自動車の激しい負荷変動に応じて触媒反応系を最適化する必要から空燃比を電子制御するというハイテク技術が導入されている。

現在までに我が国や欧米で開発されブラッシュアップされてきた自動車触媒に

よる排ガス浄化のメカニズムは、マジックのように素晴らしい。化学産業の製造工程や火力発電所ボイラー排ガス処理における触媒は、自動車に比べると定常的な運転条件で利用されるが、自動車排ガスの処理は不可変動や振動が甚だしい上に、停止時は開放系で放置されて、長期の寿命が要求される。自動車排ガスの窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、未燃炭化水素(HC)の同時除去技術では、改良を重ねた結果、白金族(Pt, Pd, Rh)・希土類(Ce)を主成分とする三元触媒系が利用されている。このシステムが目的を果たすために、ジルコニア酸素センサ⁵と燃料噴射制御技術が使われている。空燃比を制御することでHC、CO、NO_xの三種のガスと酸素を互いに酸化還元反応させて分解するために、排ガス浄化触媒の上流・下流に燃焼制御用のセンサが装着される。酸素センサは、酸素を吸着して起電力を生ずる白金電極とジルコニアからなる仕組みである。ディーゼル排ガス触媒技術については、既刊で紹介⁶されているので詳細は割愛するが、ディーゼルエンジン排ガスは、NO_xと煤(粒子状物質)を多く含むため、ガソリンエンジンの場合よりもかなり複雑な浄化機能が要求される。そのため、装置が複雑で対策システムが高価になり、その分エネルギー効率も犠牲になる。昨年、米国環境省から摘発されたフォルクスワーゲン車の不正ソフト事件は、このような事情に加えて無理な性能・販売競争が下地としてあるのであろう。

2. 過去から将来へ

1) 過去の製造技術と環境対策(工場排煙・排水、自動車排ガス)

戦後生まれの団塊の世代である筆者が幼い頃、都内下町の工場の煙突から黄や赤の煙が出ているのを目にした記憶がある。

²年間4百万トンの石膏ボード用原料の2割が輸入された天然品、7割が副産石膏(火力発電所の排煙脱硫石膏、硫酸の中和石膏)、1割以下で増加しつつあるのが石膏ボード廃材を回収したものである。第1章 材料編(平成22年度経済産業省統計)

³JCOAL 平成26年度第1回勉強会 乾式脱硫脱硝技術(ReACT、JP-EnTech)

⁴古尾谷逸生, 触媒懇談会ニュース(2012)No.41, DeNOx

触媒開発のいきさつ

⁵セラミックス42(2007)No.10, セラミクスアーカイブズ792, 排ガス用酸素センサ(1976~現在)。室井 高城, 触媒懇談会ニュース(2015)No.81, センサに用いられている触媒

⁶赤間 弘, 触媒懇談会ニュース(2014)No.67, 自動車(ディーゼル)用触媒の変遷

その後しばらくは、工場から昇る煙は、「七色の煙」といわれ、繁栄のシンボルとされていた時期もあったという。当時の都内の河川は黒く濁り、腐臭を放っていた。1956年（昭和31年）には水俣病（触媒の水銀の排出と食物連鎖による中毒）⁷の発生が確認された。その後、工場排水による健康被害や沿道の住民の自動車排ガスによる健康被害が出て、訴訟が提起された。現在は、国内でこのような事案は、ほとんど聞かなくなった。それ故、原発事故の除染、廃炉、自動車死亡事故の防止などが、将来の世代に解決を託すべき課題となっている。特に、自動車の死亡事故は、「第一次交通戦争」と呼ばれた1970年の1万6765人と比較すれば、現在は、2割強に減ったとはいえ、毎年4千人もの死亡事故が継続している点を看過してはならず、国や自動車産業として対処が必要な点である。現在、欧米で加速されている自動運転の研究開発の成果応用として、まずは、運転者管理センサ等のハンドル表面への装着、衝突防止などの自動車運行安全制御システムの実装などが、死亡事故の低減に役立つと信じる。

2) 現状から将来へ向けて

最近中国の工場地帯を訪問した際に、日本の30～40年前と同様の光景を垣間見た。周辺の大気はかすみ、湖水はよどんで腐臭を放っていた。中国内陸部の都市では、工場群の排水を放流した巨大な溜池の周辺地域で土壌・水質汚染が深刻化していた。

都市部では、北京の空港から市内を望むと、空港上空は雲一つない青空なのに、地平線付近に見える北京市中心部の上空はどんより不透明なスモッグがかかっている。

その対策として、北京、上海などの大都市ではガソリンエンジン付き二輪車は新たに許可されず、かつての自転車の大行進は電気バイクの群れに替わっていた。中国全体では、二千万台の電気バイクが利用されているという。中国は環境悪化や石油輸入国に転じたことなどから、電気自動車化

への取り組みは日本以上に必要性が高く、関係者の関心も高い。中国が二次電池の部材（天然グラファイト）や高効率モーター向け高性能磁石（Nd-Fe-B-Dy）原料として必須のレアアース資源に大変恵まれ、主な生産輸出国である⁸ことは、今後、LIB及び磁石の部材・製品の製造輸出、これらを使用する最終製品製造を進める上で大変有利な要素である。現在、中国では基礎素材産業への投資が一巡して国内市場は踊り場にさしかかり停滞している。電動化に必要な部材の原料資源供給に制約のない中国は、それを切り札として先進技術を導入したい動向である。かなり先になるであろうが、二次電池の性能が一層向上して世界の自動車における電動化比率が増えると、中国沿岸地域は、世界の自動車生産・輸出拠点の一つとなるポテンシャルを持っている。

ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）駆動用のリチウムイオン二次電池（LIB）も、触媒周辺技術の延長上にあると見ていいだろう。LIBそのものは電池メーカーが世界に先駆けて開発・実用化したのが、主要な部材は化学産業が供給している。直近では、全固体二次電池の開発も話題となっている。

民生・業務用の熱併給発電（コージェネレーション）や燃料電池自動車の推進モーターの電源となる燃料電池発電技術（PEM及びSOFC）も触媒周辺技術と分類したいが、システム全体としては機械、電気など様々な技術開発陣の協力の成果である。太陽光発電（PV）も触媒周辺技術と関係が深い。LIB、FC、PVのように社会構造に変化を与えるような分野を、筆者としては触媒化学の周辺技術と位置付けて、長年、関心を継続してきた。この分野では無機化学、金属及び金属塩類を素材とする製品の果たした役割が大きい。

この半世紀、日本を始めとする石油化学産業、有機化学産業が生み出した最終製品は、様々なプラスチックの構造材料、機能材料、機能製品（分離膜、イオン交換樹

⁷ワッカー法（PdとCuの塩化物を触媒としてアルケンを酸化してカルボニル化合物とする）以前には、水銀触媒を用いてアセチレンを水合してアセトアルデヒドを製造していた。

た。

⁸NEDOレポート、解説レアメタル、2016年2月23日、日刊工業新聞社、筆者は調査検討委員

脂、染料、液晶など)、塗料、繊維製品などであった。そのうち、基礎原料の生産拠点は、国内では集約して大規模化してコスト競争力を高めるとともに、中東(資源国)、シンガポール(物流拠点)などの海外地域に増設することで拡大している。これらの地域や製造工程でも、様々な触媒が活用され、裾野が拡大した。医薬、農薬の原料生産についても触媒の利用は拡大したが、残された夢は数多い。

現在、懸案になっている二酸化炭素(CO₂)の削減を、省エネ、脱化石エネルギー、天然ガス火力の選択と石炭火力の新増設抑制、CO₂の貯留、化学原料への転換により図ろうとする努力が行われている。このうち、実現の距離感、製造コスト(資源・エネルギー効率)からみて、省エネ、脱化石エネルギーを優先的に図ることに重点を置いて研究開発を進める人々(国・企業)が、最終的には国際競争で優位に立つであろう。この点には、エネルギーペイバックタイムからの考察が示されており⁹、「10年間で拙速に効果を求めるのではなく、長期的にみて実効のある対策を20~30年かけて着実に実施することである。」とされている。

年間の天候に恵まれた農地や湖沼・内海がある地域では、農林水産業を介した資源循環で一定程度のCO₂の資源化又は原料化を図ることも可能である。植物は、エネルギー密度の低い太陽光エネルギーを実に上手に収集する仕組みを持っている。ここでいう農林水産業には、微生物培養や資源化可能な水・陸の作物栽培が含まれる。

原料にしてもエネルギー資源にしても、中長期で国際競争力を優位に保つ資源の順番は、環境性能を考慮した上で有利な順

に、天然ガス、石油、石炭であることは、広く理解されている。国内で産出する天然ガスを利用した製品、例えば、中東の石油随伴ガスや米国のシェールガスを原料とした石油化学はとりわけ国際競争力がある。カナダのナイアガラなど水資源を豊富に利用可能な地域では水力発電が電気料金全体を低額なものとしている。原子力発電の場合、半減期の長い放射性廃棄物が少量ではあるが日々の運転に伴って一定量発生することから、これを安定的に廃棄・管理可能な砂漠のような広大な土地がある国で有利となるだろう。このように、資源・エネルギーのコスト序列、供給可能性やリスクは、地政学的依存性、地域依存性が極めて大きい。

CO₂の貯留は、CO₂排出量を一時的に減らすことができて、超長期でみると根本的な解決にはならないだろう。CO₂の化学原料への転換は、CO₂固有の特定の反応でCO₂を副生ガスとして高濃度で利用できる場合¹⁰を除くと難しいかもしれない。これまで事業化済みの特定の製品のような場合を除いて、一般には化石資源である石油、天然ガス等を原料とする現行の石油化学体系の方が、製品の価格面で優位である。

人工光合成に関する夢多き研究成果が、化石資源や天然物¹¹(農水産物)を原料とする化学産業の体系を凌駕するためには、太陽エネルギーなどの無償又は安価な再生可能エネルギー源を資源化(CO₂還元反応)に効率よく利用する工夫が必要となるだろう。

以上

⁹御園生 誠, 触媒懇談会ニュース(2010)No. 14, 理由なき削減目標競争を憂える—コストパフォーマンス考え正しい対策を—

¹⁰「ポリカーボネートはホスゲンと塩化メチレンを使用するホスゲン法で製造されてきた。旭化成は、非ホスゲン法プロセスを開発、2002年6月に商業運転開始した。原料は炭酸ガスとエチレンオキシドとビスフェノールであり、製品はポリカーボネートとエチレングリコールである。炭酸ガスとエチレンオキシドからエチレンカーボネートをつくり、エス

テル交換反応を繰り返しジメチルカーボネート、メチルフェニルカーボネートを経てポリカーボネートを合成する。」府川伊三郎氏「化学と教育 54 巻 1 号(2006 年)身近な材料・商品と GSC—持続可能な社会を目指す化学技術の過去・現在・未来—プラスチックでできた光記録媒体」から引用抄録 <http://www.gscn.net/educ/pdf/200601.pdf>

¹¹丁野 昌純, 触媒懇談会ニュース(2010)No.14, GSCに関する一提言 —独自のパイオリファイナリーの構築に向けて