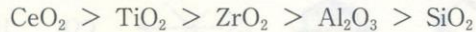


4. セリア (CeO₂)

自動車排気ガス浄化触媒として用いられる Pt/Al₂O₃ の Pt 粒子は、800℃、大気中5時間の耐久試験後ではシンターリングが生じ、3~150nm に成長する。Pt 粒子の成長は担体により異なる。Pt と担体との間に相互作用があるからである。

Pt との相互作用の強さは下記のとおりである。



トヨタ自動車は Pt と担体の複合酸化物との相互作用を利用した耐熱触媒を開発し、Pt 使用量の削減に成功している。

CeO₂、ZrO₂、Y₂O₃ を担体とした Pt/CZY (CZY : 50% CeO₂, 46% ZrO₂, 4% Y₂O₃) では 800℃、大気中5時間の耐久試験後でも Pt 粒子の成長は観察されない (表 3)。Pt と担体との間に強い相互作用

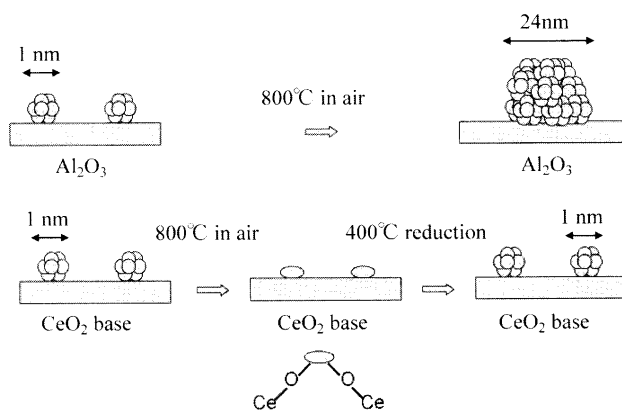


図 6 Al₂O₃ と CeO₂ 上の Pt の凝集モデル

SOSI (Strong Oxide Support Interaction) が働いているため、Pt の凝集 (シンターリング) が生じないと説明されている。Pt/Al₂O₃ 上の Pt の酸化数は Pt 金属箔に類似しているが、Pt/CZY 上の Pt は PtO₂ に類似していることが XAFS により解析されている。Pt は CZY 上で酸素を介在して結合しているため安定であると解釈されている⁷⁾ (図 6)。

・99. 9%以上の脱硫効率

自動車排気ガス浄化触媒性能向上の要望により日本では 2005 年以降、硫黄濃度 10ppm 以下のガソリンと軽油が販売されている。中東の原油には産地によって異なるが **1%以上の硫黄分が含有**しているため、燃料油中のガソリンエンジン排気ガス浄化触媒では 99.9%以上の脱硫効率が求められていた。

ガソリンのオクタン価向上剤として MTBE に代わりバイオエタノールを用いた ETBE が注目され、製造が開始されている。イソブテンとエタノールは反応すると反応器内で蒸留分離されるため、平衡値で止まることなく反応が進行する（式 1）。原料の液体バイオエタノールは、はじめに固体触媒を用いたプレ反応器である沸騰床反応器で混合ブテン中のイソブテンと反応する。反応熱は一部のエタノールの気化熱で除熱されている。次の工程で触媒蒸留塔で生成した ETBE は反応塔のボトムから取り出される。未反応の C₄ ラフィネートはエタノール抽出塔で分離され、エタノールは水抽出後反応蒸留塔へリサイクルされている。



式 1

図 2 に CDTECH 社の ETBE プロセスフロー（CDEtbe プロセス）を示す^{2,3)}。同社はイソブチレンの転化率は 95% 以上で純度 97.8% の ETBE が製造できると発表している。工業化されたプラントの多くは従来の MTBE のプラントの改造プラントである。CDTECH 社、UOP 社、AXENS 社、Snamprogetti 社がライセンスしている。ETBE 製造プロセスに充てんされている触媒は、MTBE プロセスと同様の酸性イオン交換樹脂を袋に詰められたものである。蒸留塔の充てん材に β-ゼオライトをコーティングした触媒なども開発されている。

超重質油のアップグレーディング触媒

今後、軽質原油の高騰と中東の原油の重質化が予想され、軽質原油の入手は困難になると考えられる。その中で、カナダのオイルサンド（ビチューメン）の開発が進んでいる。さらに中国では石炭の液化プラントが稼働を開始している。資源対策から今後、アップグレーディングはきわめて重要な技術となる。

1. オイルサンド

注目されているのは、石油の埋蔵量としてサウジアラビアに次いで世界第 2 位の 1781 億バレルと推定されるカナダのビチューメン（オイルサンド）である。

オイルサンドには 10~20% のビチューメン、4~6% の水と 80~85% の砂や粘土が含まれている。ビチューメンはオイルサンド層の深度により、露天掘りと油層内回収とで採取される。80m より深層でのオイルサンドからの油の採取は SAGD（Steam Assisted Gravity Drainage）法といわれる水蒸気（260℃、5MPa）の地中への圧入法で行われている。水蒸気によりビチューメンは流動化され、熱水とともに捕集される。注入した水蒸気由来の水は油とともに回収され、ボイラーの給水として再利用される。コストは露天掘りだと 5 ドル/バレル、SAGD 法だと 10 ドル/バレルくらいといわれている。現在のオイルサンドからのビチューメンの生産量は 100 万 BPSD で、日本企業としては石油資源開発株が 1999 年、アルバータ州で現地の操業会社の JACOS 社（Japan Canada Oil Sands Limited）を通じて試験生産を行い、現在 8000BPD のビチューメンを生産している。

DME 合成触媒

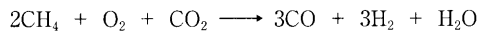
天然ガスを原料とした大規模なメタノールプラントが中国や中東に建設されている。中国では、石炭由来の合成ガスからのメタノールを原料とした大規模の DME（ジメチルエーテル）プラントが建設されている。DME は低毒性で液化ガスとして取り扱えるので、今後ディーゼル燃料や家庭用燃料として用いられるだけでなく、水素製造原料や化学品の基礎原料としても期待されている。

1. DME

DME はクリーンで物性が LPG に近いので、輸送、貯蔵が容易である。原料として天然ガス、石炭バイオマスなどの合成ガス（CO、CO₂、H₂）を用いることができる。中国では LPG と同じように家庭用燃料としての需要が急激に増加している。2010 年には 300 万トン以上の DME が製造されると思われる。

表 4 DME と他の燃料の物性

	DME	プロパン	メタノール	軽油
低位発熱量 (kJ/l)	19,300	22,800	15,800	35,700
液比重 (kg/l)	0.668	0.490	0.796	0.840
セタン価	≥55	5	3	38~53
沸点	-25	-42	65	180~360
液化 (MPa), 25℃	0.61	0.91	—	—



式 4

4. 燃料としての利用

DME の発熱量はプロパンより低いが、沸点は -25°C で常温では 6atm で液化し、物性はプロパンに似ている (表 4)。タンクローリーやボンベでの輸送が容易であることから中国では工業用または家庭用燃料の需要が急激に増加している。一部の LPG ボンベには 20%前後の DME が混合されて用いられているが、安全性の面で DME 単独で用いることが法令化された。セタン価が高いことからバス、トラックなどのディーゼルエンジンへの試行も始まっている。

中国では巨大な DME プラントが稼働を始めている。中国の主な DME プラントを表 5 に示す。原料の合成ガスは天然ガスから石炭に移りつつある。

バイオディーゼル油 (BDF) 製造触媒

バイオディーゼル油 (BDF) の軽油への混合使用がヨーロッパや米国、ブラジルで始まっている。BDF は現在、菜種油や大豆油、パーム油などの油脂をメタノールでエステル交換した FAME (Fatty acid methyl ester) と水素化分解したパラフィンが用いられている。ここでは FAME 製造触媒の現状を取り上げる。

1. バイオディーゼル油の現状

バイオディーゼル油 (BDF) はヨーロッパで使用が開始されたが、2007 年頃からの原料油脂の高騰と食糧との競合や熱帯雨林の伐採による環境問題がクローズアップされ、一時の過熱現象は収まっている。09 年、ヨーロッパでは 2020 年までにディーゼル油について FAME の混合率を 5%上限から 7%にする法案が採択された。ヨーロッパではバイオディーゼル抽の米国の税制優遇措置により米国からの輸入量が 08 年に約 150 万トンに増加し、バイオディーゼル設備の稼働率は 08 年には約 50%の 700 カ kJ/年程度まで落ち込んだが、アンチダンピング提訴や米国での優遇税の廃止により状況は変わった。逆に米国のバイオディーゼル油の生産は優遇税のある内陸部の州を除いたヨーロッパへの輸出向けプラントはシャットダウンを余儀なくされ、5 年以上再開の見通しはない。さらに、今後は今のところはわずかであるが東南アジアのパーム油脂由来の BDF との競合となる。

日本では 2007 年 1 月に「揮発油等の品質の確保等に関する法律」が施行され、軽油へのバイオディーゼル油の 5%混合が可能となった。しかし、食油そのものの油脂の 90%を輸入している日本では、廃油以外の原料を用いた製造は今のところ考えられてはいない。

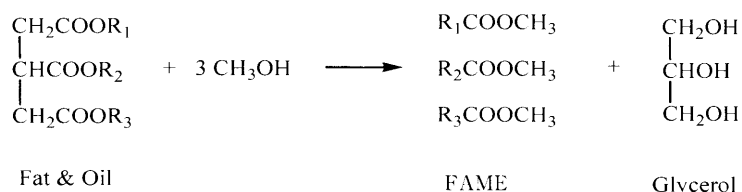
2. 食用油脂と脂肪酸

菜種油や大豆油、パーム油などの天然油脂はトリグリセライドの形で存在している。これらの油脂は爽雑物を取り除いたあと、活性白土で脱色、精製され、てんぷら油やサラダ油として用いられている。トリグリセライドのまま Ni 触媒を用い水素化されたものがマーガリンなどの硬化油である。

...

3. エステル交換反応

トリグリセライドである天然の油脂は粘性が高く、そのままではディーゼル燃料として用いることはできない。そのためメタノールによりエステル交換し**脂肪酸メチル (FAME)**とされている。エステル交換反応により、3モルのメタノールから1モルのグリセロールが副生する。一般的に反応には過剰のメタノールを必要とする。油脂とメタノールは溶解しないので最初は2層状態で、モノアルキルエステルが生成してくるとトリグリセライド油脂が溶解し始め均一層となる。触媒として酸でも塩基でも反応は進行するが、酸は塩基に比べ活性は低い。塩基の中でも KOH が NaOH よりもけん化しにくく活性も高い (式 1)。



式 1 エステル交換反応による FAME の製造

-----Web-----

カルボン酸エステルの特性基 (R-COO-R') をエステル結合 (ester bond)

1. FAME の問題点

1990 年代から普及し始めた FAME (Fatty Acid Methyl Ester) は、

- ① 性状が原料油脂により異なる
- ④ 精製状態によりメタノール、トリグリセライドなどの不純物が含有しているおそれがある
- ・③ 酸化劣化しやすく、そのため車のフィルターの目詰まり、**燃料タンクや配管の腐食**が生じやすいことが問題になっている。

自動車排ガス浄化触媒

自動車排気ガス浄化触媒は、日本の工業触媒販売額の中で7割を超える大きなシェアを占める。排ガス浄化触媒技術はこの40年の間に急速な進歩を遂げた。排ガス対策がとられなければ深刻な環境汚染にさらされることになってしまう。今や人類は自動車排気ガス浄化触媒なしには生きていくことはできなくなってしまった。

現在、自動車排気ガス浄化技術は、さらなる規制強化と、新興国での自動車生産台数の急激な増加による貴金属の需要増加、中国の希土類の輸出制限など、多くの問題を抱えている。電気自動車や燃料電池自動車の開発が進んでいるが、2030年においてもなお現在のガソリン車が主流であると考えられている。そのため自動車の排気ガス浄化触媒の重要性は変わらず、開発が続けられている。

1. ガソリン車

1. 1 歴史

1970年、米国連邦議会で自動車排ガス中の有害物質を1/10にするというマスキー法が可決された。日本では75年、無鉛ガソリンが販売されると同時に米国に先がけて排ガス規制が開始され、国内の自動車メーカーが触媒による浄化対策を始めた78年には厳しいNOx規制が始まった。そのためCO、炭化水素(HC)とNOxを同時に除去する三元触媒が開発された。三元触媒には当初、粒状触媒も用いられたが、すぐハニカム触媒が主流となった。NOxの規制に対応するため83年には酸素吸蔵触媒としてCeO2が見いだされた。94年にはBaなどのNOx吸蔵触媒が開発され、希薄燃焼(LNT)システムが導入された。現在ではNOx規制がさらに厳しくなり、すべて三元触媒となっている。また、始動時(コールドスタート)のHCを一時吸着し昇温後燃焼させる吸着材であるゼオライトの使用も行われている。現在、さらに耐熱性を向上させた貴金属(PM)の使用低減の研究が行われている(表1)。

1. 2 三元触媒

COの酸化にはPd、HCの酸化にはPtが高活性を示す。NO_xはCOまたはHCでN₂に還元しかなければならない。還元反応にはRhが高活性を示す。酸化反応と還元反応を同時に行わせるためには、理論空燃比近くに空気量が制御されている。そのための酸素センサーとしてPt/ZrO₂が用いられている。

また、前段にPd、Ptを主とした酸化触媒、後段にRhを含有したNO_x還元触媒が用いられている(図1)。現在用いられているPM(Pt, Pd, Rh)の量は一台当たり平均2~4gで、RhはPdやPtの1/5~1/10用いられている。

1. 3 酸素吸蔵

空燃比の制御は燃料の噴射制御により行われるが、酸素センサーによる噴射制御応答は1~4Hzであるので実際にはリーン/リッチがサイクリックに行われ、走行時には一瞬、酸素過剰になりNO_xが生成してしまう。そのためCeO₂による酸素吸蔵システムが開発された(式1)。

実際には酸素吸蔵量を増加させるためCeO₂-ZrO₂固溶体が用いられ、耐熱性向上のためにAl₂O₃粒子に分散されている。



式1

DeNO_x触媒

2. 3 ディーゼルエンジン排ガス処理

ディーゼルエンジン排ガスは酸素濃度が高いため、ガソリン車のような三元触媒(CO, HC, NO_xの同時除去)は困難である。そのためNO_x吸蔵触媒などが検討されているが、浄化率では尿素による選択還元が優れている。ヨーロッパではV₂O₅触媒が使用され始めたが、日本ではV₂O₅の使用は揮発性や毒性が不明であるので採用されていない。日本では現在のところFe/β-ゼオライトがSCR触媒として有望視されている。

ディーゼルエンジン排ガス中のCO, HCおよびNOの処理概念を図3に示す。

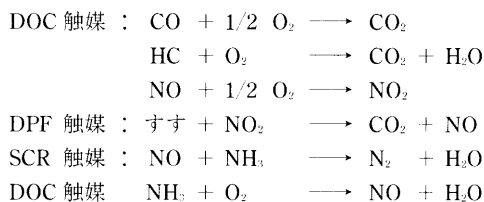


図3 ディーゼルエンジン排ガス処理システム

DOC : Diesel Oxidation Catalyst (Pd/Pt-ハニカム), DPF : Diesel Particular Filter (Pt/SiC-ウォールスルー型ハニカム), SCR : Selective Catalytic Reduction (Fe/β-ゼオライトハニカム)

今後期待されている触媒

工業触媒は化学反応の手段であり、化学反応は合成の手段である。

人類は触媒によって多くの必要なものを合成してきた。ハーバー・ボッシュによるアンモニア合成触媒によって食糧不足が解決され、チーグラール・ナッタ触媒により日用品がブ

ラスチックスに変わり生活が様変わりした。**脱硫触媒**、**脱硝触媒**により工場の排ガスが浄化され、自動車排ガス浄化触媒により大気汚染は著しく改善された。**不斉合成触媒**やカップリング触媒により医薬品が多量に安価で入手できるようになった。工業触媒はその時代のニーズに応じてきた。