

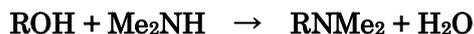
触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

新技術の誕生から工業化、世界への波及、成長、成熟、そして次世代技術開発へ

— 高級アルコール系 3 級アミン製造触媒の開発事例から —

70年代末～80年代初頭、銅系触媒採用の旧ヘキスト（現 Clariant）と世界初の銅・ニッケル系 2 元機能触媒採用の花王により高級アルコールから 3 級アミンを常圧反応で製造する下式のアルコール法 1 段法が実用化された。



旧来法は塩酸と水酸化ナトリウムを要するアルキルクロリド経由（クロライド法、食塩副生）の多段プロセスであり、一段法は多大な経済効果を生み旧来法は終焉の途に着いた。

併せて、石油化学品である α -オレフィンからの 3 級アミン製造プロセス（ α -オレフィン法、P&G Chemicals 社）に対し、一段法は強い競争力を獲得した。



3 級アミンは 4 級化やベタイン化し、殺菌剤や食器洗い用洗剤の増泡剤、緩染剤、リンス基剤等の種々の用途を持つ。その生産能力はスキーム 1（末尾）の通りである。アルコール 1 段法は α -オレフィン法と比し成長傾向にあり、オレオインダストリーにおける基幹反応技術の一つである。しかし、アルコール法 1 段法も先行 2 社の工業化から既に 30 年が経過し、高性能触媒をベースとする革新的製造プロセス、更には出発原料の上流に遡る新たな 1 段法が求められて久しい。本稿では高級アルコール系 3 級アミン製造触媒の開発事例を元に、新技術の誕生から工業化まで、世界への波

及、成長、成熟、そして次世代技術への挑戦という、技術開発の一生とそのサイクルを筆者の経験を交え概観した。

(1) 技術開発と時代背景

70年代後半以降はオイルショックと円高により、特に輸出産業は厳しい経済環境にあった。我国のアルコール法 1 段法はその時期に誕生した。攻撃こそ最大の武器であった。

(2) アルコール法 1 段法実用化を目指した触媒開発

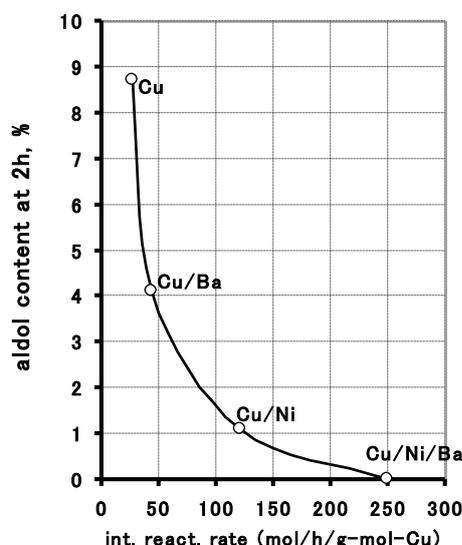
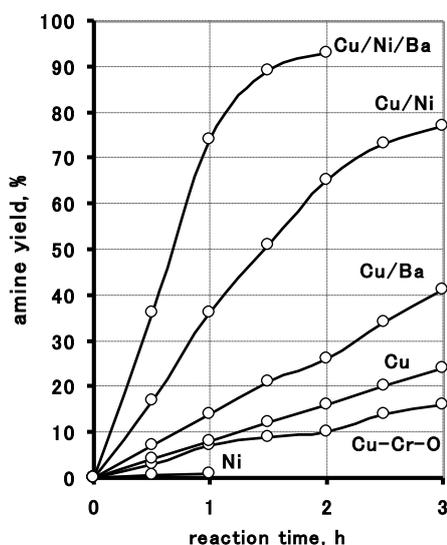
旧ヘキスト社は Gulf Research &

Development Company の米国特許 (US 3,366,687 (1968)) 記載の銅系触媒と水素供給量の最適化を図り、実用化可能な世界初のアルコール法 1 段法を開発し、1977 年、その日本特許が公開された (特開昭 52-19604)。

70年代のアミノ化触媒は BASF、Shell の特許記載の如く選択性の悪い (原料と生成アミンの極度の不均化) ニッケル系が主流であり、旧ヘキストの特許でもその使用を避けた。

70年代、触媒開発において我国にはまだ欧米崇拜思想が感じられた。欧米の“常識”に逆らい、1978年、花王は世界初の銅・ニッケル系 2 元機能触媒 (Cu_{0.5}Ni_{0.5}/Ba-stearate ; Cu-Ni-Ba コロイダル触媒 ; Ni/Cu = 0.2 ; ステアリン酸バリウムで金属超微粒子 (1-5nm) を安定化) を出願した (特願昭 53-30149 (US

4210605)、54-19580 (US 4254060))。銅と微量ニッケルとの複合により触媒系の水素化能が大きく増強され、副反応として的高级アルデヒドの塩基接触 2 量化と原料ジメチルアミンのニッケル接触不均化反応が劇的に抑制された。旧ヘキスト社採用の銅系触媒と比較し、スキーム 2 の如く主反応に対する触媒活性が劇的に向上した。ここに世界初の銅・ニッケル系触媒が誕生し、アミノ化触媒は銅系触媒から更に進化した。基本特許記載の如く、活性化触媒は水素供給無しでも転嫁率 96%、選択率 97%以上で進行し、2005年、木村はこの現象は“活性化水素自己供給システム”と命名し論文発表した[1]。本年、スペイングループにより本現象は“Hydrogen Auto-transfer in the N-Alkylation of Amines.....”の概念で関連のレビューが出版された [2]。



スキーム 2

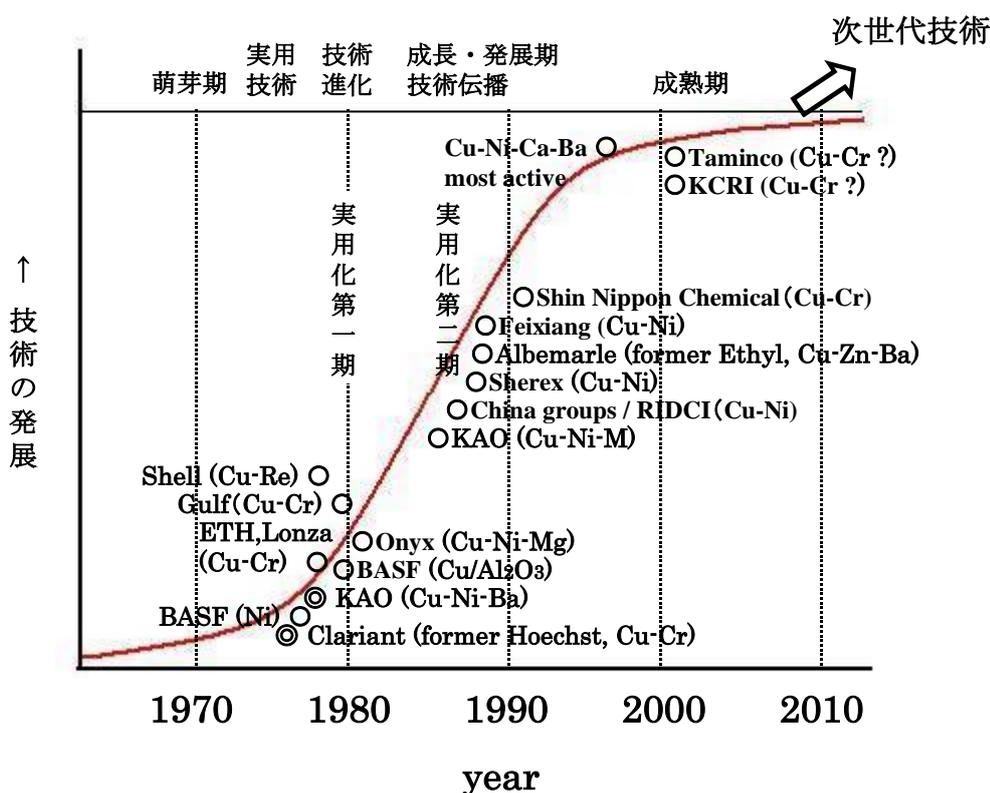
Dodecyl alcohol, 300g; ステアリン酸銅, 3g; ステアリン酸ニッケル, 0.6g; ステアリン酸バリウム, 0.6g; H₂, 18L/h; Me₂NH, 35L/h; Temp., 210°C; 常圧

(3) 新技術の波及効果

Cu-Ni-Ba の技術思想(銅へのニッケル複合と適量添加)は固体触媒開発に適用された(特願昭 55-55098, 59-134447)。先行 2 社の 70 年代中期～80 年代中期の基本特許開示後、アルコール法 1 段法の技術思想はスキーム 3 (○ 特許出願時期) の如く世界に波及した。

実用化第二期では銅・ニッケル系触媒(固

体触媒)が主流となりアルコール法 1 段法は発展・成長期を迎えた。 α -オレフィン法の筆頭、旧 Ethyl Corp.社(現 Albemarle)も銅・亜鉛・バリウム触媒によるアルコール法 1 段法を出願した(特願昭 63-51454)。銅・ニッケル固体触媒による中国日用化学工業研究院(RIDCI)の一段法開発は中国の第七次五ヵ年計画(1986～1990)に組み込まれ、94年に実用触媒が発表された。



スキーム 3

(4) 論文発表

以上の流れを経て、アルコール法 1 段法の論文が関連研究機関から多数発表された。

80 年代中期から Baikers (ETH) は銅系触媒の性能を、80 年代末からは安倍(花王)は専ら銅・ニッケル系固体触媒の性能を紹介した。その後、10 年間の沈黙期間

を経て、2000 年初頭からは Li Qiu-Xiao(RIDCI)が炭酸カルシウム担持銅・ニッケル触媒を紹介し、2005 年、木村(花王)は 70 年代末の触媒開発以来はじめて Cu-Ni-Ba の全貌を紹介した [1]。

(5) 技術の成熟と次世代技術の要請

先行2社によるアルコール法一段法の工業化第一期から既に30年が経過し、次世代技術が求められて久しい。技術的成熟期を打破して新技術に飛躍すべく、2006年、次世代高活性触媒開発のためのコンセプトが木村により紹介された [3]。

(6) 触媒開発秘話

触媒開発経験の全く無いずぶの素人の私が世界初の銅・ニッケル触媒への道を切り開く独創研究に従事した。無知なるが故、先入観と固定観念が無く、世界の常識と称するものに全く捉われることなく自由な発想が出来た。銅は融点が最も低く、シタリング防止が実用化の最大の鍵と考えた。この一点と高活性化を徹底追求した。ステアリン酸銅に対するシリカゲルとステアリン酸ニッケルの効果は同程度だが非常識(?)にもニッケルを選択した。銅とニッケルのアセチルアセトン錯体の使用によりステアリン酸がコロイド安定化剤として機能することを確認し、原料アルコールとのエステル化で消費されないようアルカリ/アルカリ土類金属のステアリン酸塩を金属コロイド安定化剤とした [1]。上記分岐点で

のニッケルの選択、更にステアリン酸バリウムとの複合により非常識とされたニッケルとの複合が新たな常識を生み出し、銅とニッケルは唯一無二の組み合わせになった。

30歳前の血の気の高い時期で、最終電車が無くなるまで研究に没頭し、新たな発見を描いて朝が来るのが待ち遠しかった。その後、低反応性オキソアルコールのアミノ化反応において、還元されないと思っていたステアリン酸カルシウムが還元傾向(Ni⁰接触?)を示し図1の如くカルシウムの特異効果を発見した(Cu⁰₅Ni⁰Ca⁰、CaNi₅生成の可能性) [4]。

Cu-Ni-Ca-Ba は Cu 濃度、僅か 100ppm でアミノ化反応が進行し Cu-Ni-Ba の5倍の活性を発現し、副反応が激減した [4, 5]。次世代触媒は Cu 濃度 10-20ppm で機能し、定量反応が実現するようになる [3, 5]。固体触媒は濾過分離出来、金属コロイドは蒸留分離か吸着濾過分離 [6]。しかし、atom efficiency の高い次世代触媒ではもはや、濾過工程は不要のものとなる。

木村 洋

参考文献

- [1] H.Kimura, K. Matsutani, S. Tsutsumi, S. Nomura, K. Ishikawa, Y. Hattori, M. Itahashi, F. Hoshino, *Cat. Lett.*, 99(3-4), 119(2005).
- [2] G. Gabriela, D. J. Ramon, M. Yus, *Chem. Rev.* 110, 1611 (2010)
- [3] H. Kimura, *Detergent & Cosmetics*, 29(11), 12 (2006).
- [4] H.Kimura, H.Taniguchi, *Catal. Lett.*, 40, 123-130(1996).
- [5] H.Kimura, H. Taniguchi, *Appl. Catal.*, 287(2), 191(2005).
- [6] H.Kimura, S. Tsutsumi, K. Tsukada, *Appl. Catal.*, 292, 281(2005).

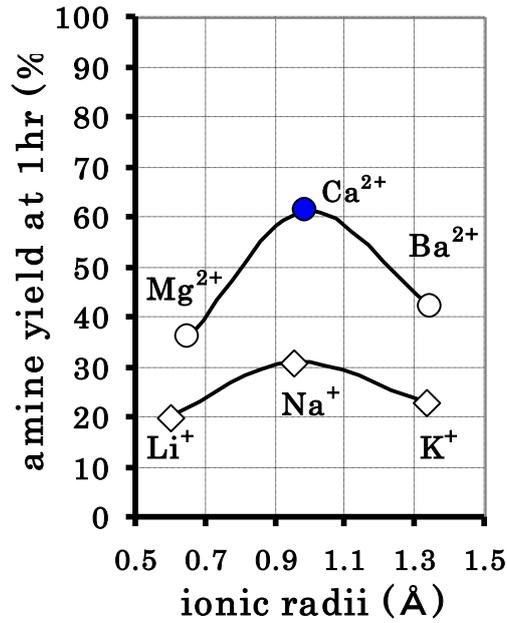
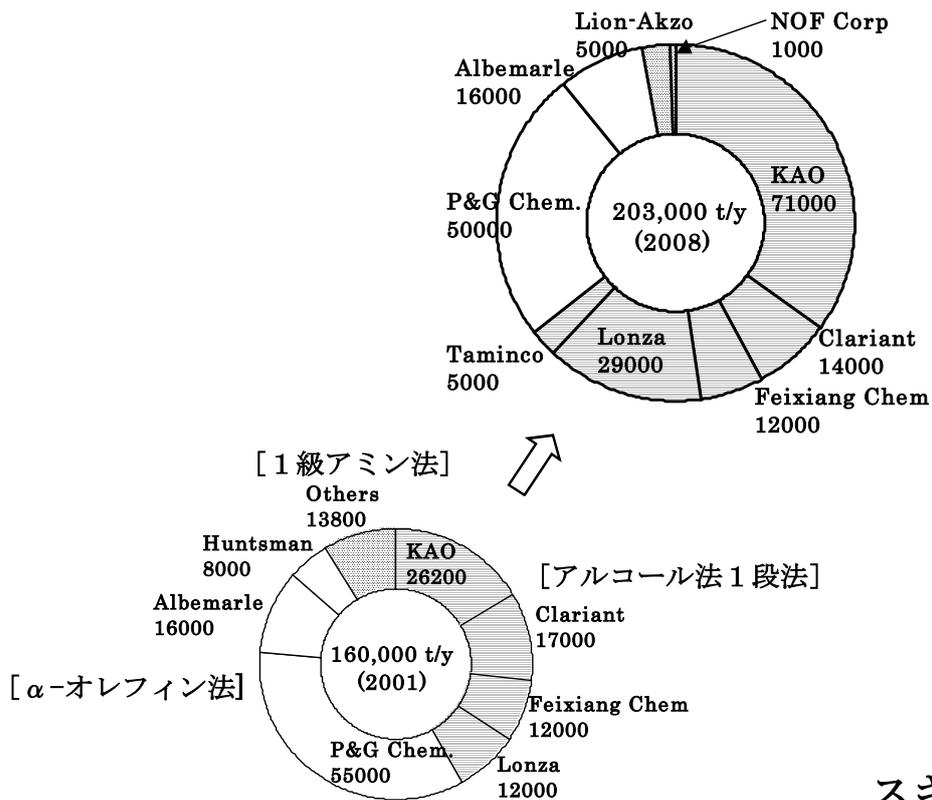


図 1 DIADOL-135のアミノ化 ROH, 300g; ステアリン酸銅, 3g; ステアリン酸ニッケル, 0.6g; アルカリ/アルカリ土類金属ステアリン酸塩, 0.6g; H₂, 30L/h; Me₂NH, 26L/h; temp., 210°C.



スキーム 1