

ZrO₂触媒の思い出

福井優博

早稲田大学・イノベーションデザイン研究所(元チッソ株)

古い話ですが触媒学会功績賞のきっかけとなったケトンと触媒開発、その波及効果について簡単に記します。

昭和45年頃チッソをはじめオキソメーカーはプロピレンのオキソ反応の副生物であるイソブチルアルデヒド(IBH)の有効利用が課題で、チッソでは中沸点溶剤であるジイソプロピルケトン(DIPK)への転換を目指していた。当時イーストマンは触媒としてNd₂O₃/Al₂O₃を、チッソはSm₂O₃/Cを見出していたが性能や寿命などで実用にたえる触媒ではなかった。新たな触媒の開発が必要となり金属酸化物の探索を担当した。チッソの厳しい時代、中央研究所解散寸前の開発で与えられた期間は昭和45/10~46/3の半年間であった。

MgO, CdO, Bi₂O₃, Fe₂O₃, CrO₃, MnO₃ など検討したが何れも失敗に終わった。最後に行ったZrO₂は予想外の活性を示し、そのまま継続して徹夜実験に入り触媒の活性低下の無い事(約30時間)の確認と生成物の蒸留による分析を行った(この日はこれまで成果の出なかった「研究チーム¹⁾の解散」の御本社の会議のまさに1週間前だった。なお、会議では更に46/12迄の期間延長と研究員増という逆転結果に)。更に反応機構

を検討し(図)触媒には適度な酸と塩基点の両方が必要であると考えた。調製条件や助触媒の検討などの触媒最適化を行い反応率選択率とも90%以上に達した。約1000時間の寿命テスト、物質収支と熱収支などプロセス化検討を行い反応器は断熱型固定床でもいける目処がたった。

しかしDIPKの溶剤としての用途は小さく(企業化出来ず)中研最後のチームも結局昭和46/12解散した。

各種ケトンが合成可能との新聞発表²⁾をしたところ、メチルイソプロピルケトン(CS7)がカチオン系染料に使用出来るとのユーザーが出現し、本技術は日の目を見ることが出来た(昭和48/1稼動)。ZrO₂が工業用触媒として実用化された世界最初の事例である。当時ソフトな酸塩基の概念はそれ程広く認識されておらずまして耐火煉瓦に用いられているようなZrO₂が触媒作用を示すとは殆ど知られていなかった。

ZrO₂触媒はチッソ企業化の15年後三菱化成(当時)がCrを添加し芳香族カルボン酸からアルデヒドを(その後CrO₃に触媒転換し脂肪族アルデヒドも可能に)、住友化学はNaを助触媒としてアルコールの選択的脱水反応で1級オレフィン、約20年後には

武田薬品は Ce を助触媒として安息香酸誘導体と酢酸から医薬中間体であるケトンの製造を開始した。

ケトン化合物は昭和 48 年水俣研究所で開発を再開し品揃えの結果ある種のケトン (CS205) が香料として高く評価された。

別な製法ではあるがラズベリーケトンや青葉アルデヒドなどの香料事業への展開のきっかけとなった。なお、昭和 50 年液晶パイロットの建設担当の時「水俣の将来はファインケミカル」にあるとの思いから香料とあわせ工場の中央部にある旧硝酸工場をパイロットセンターに選定した³⁾。ここから液晶の工場群が広がっていった事は感慨深い。

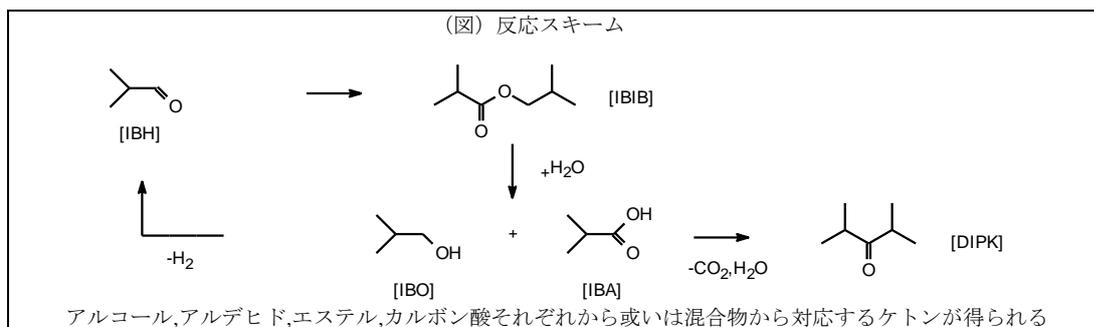
在職時は企画も含め殆ど研究開発でしたが良き上司・同僚に恵まれたことに感謝して

います。分社化も視野に入ったこれからのチッソの発展と皆様のご活躍を祈念しています。

(チッソ社内報「ALL CHISSO No.58」を一部加筆。平成 23 年チッソは分社化し JNC(株)を設立)

<注> 関係者 (職責は当時)

- 1) 昭和 45/10~46/3 の研究グループ
第三応用研究室 (猪居武室長) 触媒 G 古賀勲主任
研究員、岡本毅彦 (五井工場に転勤し工場建設)、
福井優博、林繁、石部哲也、大橋民博、藤井美保
- 2) 新聞発表 本社化成品事業部に転勤した古賀勲課長
- 3) パイロットセンター構想と立地提案 水俣研究所
研究一課 山本吉男係長



受賞者記念写真 (前列右端)

